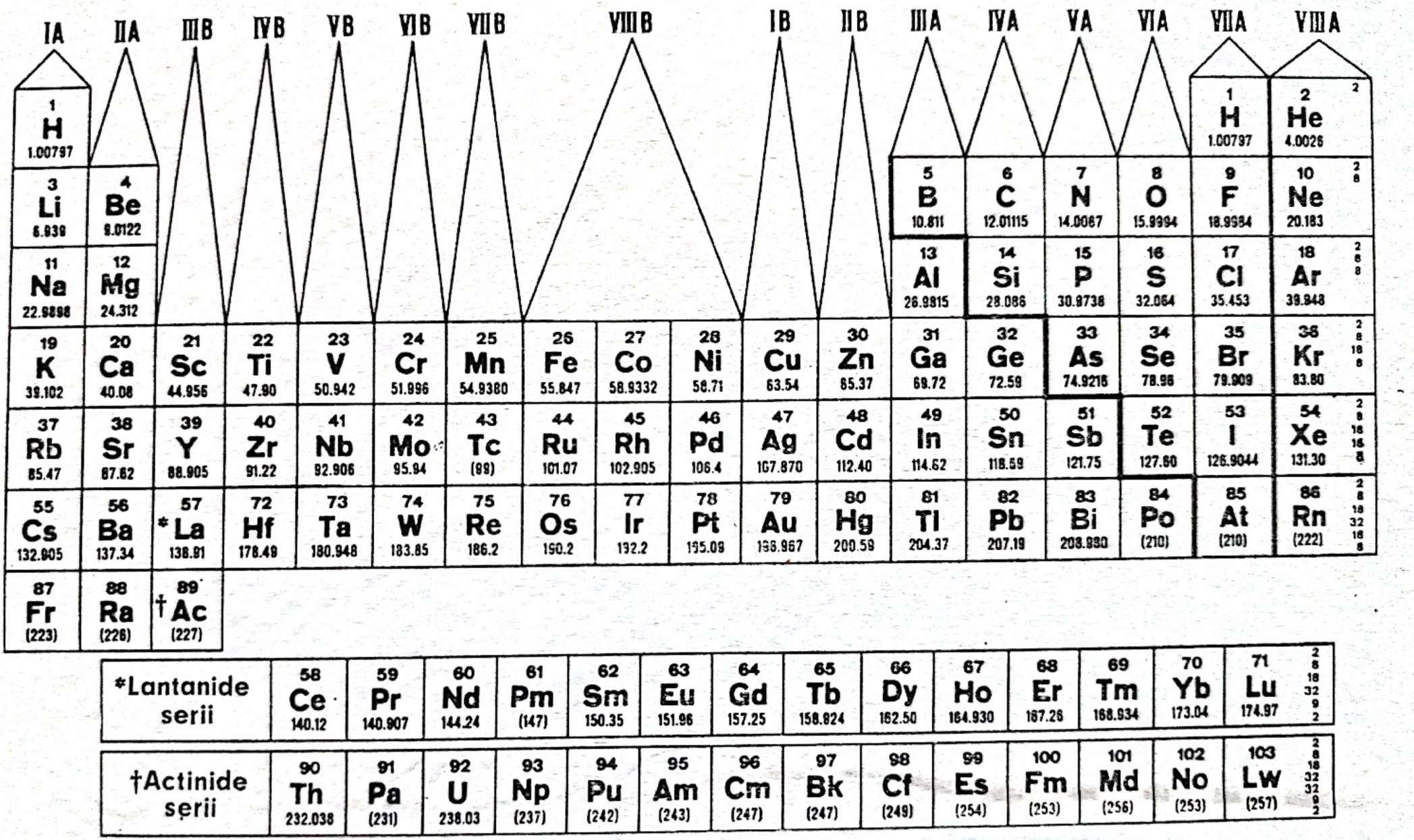
JOHN A PAGE,
EDWARD A. ROBINSON,
MARY E. BRERETON

PRINCIPII ȘI EXPERIENȚE

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR



( ) indică cei mai stabili sau cei mai cunoscuți izotopi

Scanned with OKEN Scanner

John A. Page
Edward A. Robinson
Mary E. Brereton

CHIMIE

PRINCIPII ŞI EXPERIENŢE

Traducere din limba engleză
de ing. Valentina Glück

EDITURA TEHNICĂ
Bucureşti — 1973

Scanned with OKEN Scanner

Cartea este concepută în ideea unei introduceri în chimia generală pe baza interpretării unor experienţe, astfel încît să se fundamenteze conceptul deductiv al chimiei.

Scrisă cursiv este uşor de înţeles. Întrebările-exerciţiu de la fiecare capitol au un rol substanţial în fixarea cunoştinţelor dobîndite. De asemenea faptul că spre deosebire de descrierea suficient de detaliată a experienţei se dau numai puţine indicaţii privind interpretarea datelor obţinute, invită cititorul să gîndească.

Lucrarea este de factură originală, utilă pentru însuşirea unor noţiuni de bază din chimia generală.

Cartea prezintă un interes deosebit atît pentru cei ce se pregătesc pentru examenul de admitere în facultăţi cît şi pentru toţi cei ce doresc să se iniţieze în tehnica experimentală din chimie şi modul de interpretare şi evaluare a rezultatelor, chiar la un nivel redus de cunoştinţe, ceea ce lărgeşte foarte mult cercul celor interesaţi.

CHEMISTRY : PRINCIPLES AND EXPERIMENTS

J. A. Page
Queen's University, Ontario
E. A. Robinson
University of Toronto, Ontario
M. E. Brereton
University of Toronto, Ontario

Holt, Rinehart and Winston, Inc.
New York Cicago
San Francisco Atlanta
Dallas Montreal
Toronto London Sydney
Copyright © 1969 by Holt, Rinehart and Winston, Inc. All rights reserved

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

Această carte a fost inițial prevăzută pentru a fi folosită în primul an al programului de specialitate la Universitatea din Toronto. În cadrul acestui program studenții beneficiază de cunoștințele dobîndite la Gradul XIII al școlii Ontario, cuprinzînd în general un curs de doi ani, la nivel de studii chimice, asociat cu programele de Fizică și Matematică. La publicare, cartea a fost modificată și lărgită pentru o aplicare mai largă și în alte școli. Scopul de bază a fost menținut, s-au redat o serie de experiențe interesante și mobilizatoare, fiecare dintre ele reprezentînd o entitate de sine stătătoare, din care se poate selecționa un program de laborator rațional, care — după dorință — ar putea să fie și independent de curs.

Din cauza tendinței generale în creștere, de a se discuta structura atomică și moleculară chiar la nivelul primului an, lucrarea prezintă experiențe de felul modelelor moleculare, spectrelor de emisie ale hidrogenului și sodiului și energiilor de ionizare; sînt de asemenea cuprinse experiențele privind probele etalon, cum și cele despre echilibru și cinetică. Fiecare experiență este precedată de o scurtă discuție privitoare la teoria respectivă legată de procedeul experimental prezentat. Astfel, se acordă flexibilitate în stabilirea programului de laborator, mai ales că nu este necesar ca, cursurile să coincidă cu lucrările de laborator. Chiar în cazurile în care materialul a fost discutat în prealabil într-o ședință de curs, studenții vor reconsidera mai bine materialul, pe baza experiențelor de laborator.

Primele experiențe sînt relativ simple. Ele se bazează pe legile stoechiometrice și pe legea gazelor și servesc să reamintească principiile de bază cu care trebuie să se familiarizeze. Este de asemenea o introducere în tehnica simplă de manipulare și se prezintă suplimentar materialul aplicabil în experiența următoare. De exemplu, „Metodele volumetrice" preced materialul și procedeul din experiența 8. Se poate citi acel capitol și „Filtrarea" care precede experiența 6, apoi se poate trece la realizarea experienței 9.

După primele cîteva lucrări experimentale, cartea trece la grupe de lucrări mai complexe, care sînt grupate în opt capitole: legile stoechiometrice și legea gazelor; atomi și molecule; echilibrul; termodinamica; cinetica; oxido-reducerea; proprietățile coligative ale soluțiilor și analiza calitativă. În cadrul aceleiași grupe, experiențele tind să devină din ce în ce mai grele. Unele lucrări experimentale nu pot fi înțelese imediat fără cunoștințe dobîndite dintr-o lucrare precedentă. De exemplu, pentru a fi înțeles, studiul curbelor pH de titrare trebuie să urmeze unui studiu cuprinzător

despre echilibru; în mod similar, tratarea termodinamică de ionizare a acizilor acetic și mono, di-și tricloracetic trebuie să urmeze studiului despre pH și despre termochimie. Totuși, pentru cea mai mare parte, fiecare lucrare experimentală este astfel prezentată încît rămîne la latitudinea celui care studiază, atît alegerea studiului cît și ordinea de urmat.

În tot cursul lucrării, metodele de lucru sînt descrise detaliat și, cu oarecare atenție și dexteritate, se vor putea obține rezultate valoroase. Accentul este, de asemenea, îndreptat spre înțelegerea experienței și ținînd seama de aceasta, interpretarea rezultatelor fiind adesea scopul final al unei experiențe speciale, prezentarea metodei urmărește tocmai acest lucru. Aici este locul unde studentul este încurajat să gîndească independent și să ajungă la stadiul de a-și aplica propriile metode pentru prelucrarea datelor. Acestea, dacă sînt bine judecate și cu răspunsuri corecte, trebuie să formeze gîndirea și să ușureze înțelegerea experienței.

Autorii sînt, desigur, răspunzători pentru forma finală în care apar experiențele. Totuși primul an de program la Toronto a fost condus de mai multe persoane, timp de mai mulți ani și fiecare din aceștia au intervenit cu cîte ceva la lucrare. În special ne referim la regretatul profesor F.E.Wetmore, la profesorii D. J. Le Roy, M. W. Lister, W. A. E. McBryde și J. E. Dove și d-na A.T. Adams, care au emis de la început o serie de păreri care ulterior au fost cuprinse în acest manual. Exprimăm de asemenea aprecierea noastră pentru contribuțiile, directe și indirecte, ale studenților care au încercat experiențele și ale instructorilor și asistenților de la catedre care au lucrat cu studenții în laboratoare.

Toronto
aprilie 1969

J. A. Page
E. A. Robinson
M. E. Brereton

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINSUL

PREFAȚĂ 5

INTRODUCERE 11

Protecția muncii 12
Practica de laborator 13
Caietul de laborator 13

REACȚII CHIMICE

Formule 15
Ecuații 15
Stoechiometrie. Noțiunea de mol 16
Echilibrarea ecuațiilor 17
Soluții 18

BALANȚA ANALITICĂ

Cîntărirea 23
Citirea scării optice 25

STOECHIOMETRIA ȘI LEGILE GAZELOR

Experiența 1. Determinarea formulei unei sări hidratate 29
Experiența 2. Presiunea de vapori a lichidelor 32
Experiența 3. Masa atomică a magneziului metalic 37
Exactitate și precizie 40
Analiza statistică a datelor 43
Experiența 4. Volumul molar al azotului gazos 46
Experiența 5. Determinarea masei moleculare a unui compus organic volatil 49
Filtrarea 51
Experiența 6. Mase atomice relative prin transfer 54
Experiența 7. Solubilități și perechi reciproce de săruri 56
Metode volumetrice 62
Experiența 8. Titrări acid-baze 65
Experiența 9. Determinarea formulei sescvicarbonatului de sodiu 71
A. Analiza titrimetrică 71
B. Analiza gravimetrică 75
Experiența 10. Electroliza 77

ATOMI ȘI MOLECULE

Experiența 11. Energii de ionizare 84
Experiența 12. Spectrele de emisie ale hidrogenului și sodiului 91
Experiența 13. Modele moleculare 101
A. Forme de molecule 101
B. Structura cristalelor 107

Scanned with OKEN Scanner

C. Legăturile carbon-carbon 118
D. Simetria şi proprietăţile simetriei 127
E. Izomerie 133
Experienţa 14. Determinarea dimensiunilor moleculare prin studiul filmelor monomoleculare 143
Experienţa 15. Sinteza şi analiza colorimetrică a unei sări de crom 147

ECHILIBRUL

Experienţa 16. Echilibrul omogen 155
Echilibrele acid-bază 162
Măsurarea *p*H-ului 170
Experienţa 17. Curbele de titrare 174
Experienţa 18. Constanta de disociere acidă a roşului de metil 176
Experienţa 19. Produsul de solubilitate 180
Experienţa 20. Formula şi stabilitatea unui ion complex 186
Experienţa 21. Conductanţa 190

TERMODINAMICA

Experienţa 22. Ionizarea acizilor acetic şi cloracetic 200
Experienţa 23. Termochimie 203
Experienţa 24. Determinarea entropiei de ionizare a acizilor acetic şi cloracetic 209
Experienţa 25. Ciclul Born-Haber. Căldura de dizolvare a NH_4Cl 213

CINETICA

Experienţa 26. Mecanisme de reacţie 219
Experienţa 27. Energia de activare 225

OXIDO-REDUCERE

Experienţa 28. Celule 235
Experienţa 29. Stări de oxidare 244
A. Puterile relative de oxidare şi reducere 244
B. Stările de oxidare ale fierului 245
C. Stările de oxidare ale cromului 247
D. Stările de oxidare ale maganului 250
E. Stările de oxidare ale vanadiului 252
Experienţa 30. Titrări redox 255
A. Prepararea şi analiza sărurilor de cupru 256
B. Titrări cu permanganat de potasiu 259

PROPRIETĂŢILE COLIGATIVE ALE SOLUŢIILOR

Experienţa 31. Determinarea maselor moleculare 265
Procedeul I. Scăderea presiunii de vapori 269
Procedeul II. Creşterea punctului de fierbere 271
Procedeul III. Scăderea punctului de congelare 273

ANALIZA CALITATIVĂ

Experienţa 32. Metode de analiză calitativă 279
Separarea grupelor şi teste pentru ionii din grupele respective . . . 286

ANEXĂ 313
INDICE ALFABETIC 323

Scanned with OKEN Scanner

LISTA APARATURII DE LABORATOR

Experienţa nr.	Aparatura de laborator
1	Etuvă de uscare (110°C)
	Balanţă (precizia pînă la 0,1 mg)
2	Linie pentru vid şi aparat pentru presiunea de vapori (v. fig. 2-1)
3	Balanţă (precizie pînă la 0,1 mg)
4	Agitator magnetic
	Balanţă (precizia pînă la 0,1 mg)
8	Balanţă (precizia pînă la 0,1 mg)
9	Balanţă (precizia pînă la 0,1 kg)
	Cuptor (250°C)
10	Alimentare cu forţă de 100 V
11	Aparat pentru potenţialul de ionizare, B. Dineen şi R. S. Nyholm. Journal of the Royal Institute of Chemistry, aprilie, 1963, p. 110.
12	Spectroscop cu reţea de replică, capabil să rezolve dubletul galben al sodiului
	Tub de hidrogen cu emisie
	Lampă de mercur
	Lampă de sodiu
13	Sfere de polistiren şi vergele de conectare
	Modele de sfere şi vergele
	Reţeaua moleculară set de modele
14	Model de umplere spaţială
15	Colorimetru
	Centrifugă pentru tuburi de centrifugare de 50 ml
	Balanţă (precizia pînă la 0,1 mg)
17	*p*H-metru
	Agitator magnetic
18	*p*H-metru
	Colorimetru
19	Balanţă (precizie pînă la 0,1 mg)
21	Aparat pentru conductibilitate (fig. 21-3)
22	*p*H-metru
	Agitator magnetic
23	Calorimetru (sticlă de termos) (fig. 23-1)
	Termometru gradat (de la 0 la 50°C din 0,1 în 0,1°C)
24	Calorimetru (sticlă de termos) (fig. 23-1)
	Termometru gradat (de la 0 la 50°C din 0,1 în 0,1°C)
28	Potenţiometru (fig. 28-3)
	Celulă pentru proces spontan (fig. 28-5)
31 (I)	Balanţă (precizie pînă la 0,1 mg)
31 (II)	Aparat pentru determinarea punctului de fierbere (fig. 31-4)
	Termometru (de la 50 la 100°C din 0,1 în 0,1°C)
	Balanţă (precizie pînă la 0,1 mg)
31 (III)	Termometru (de la −5 pînă la +5°C din 0,1 în 0,1°C)
32	Centrifugă

Scanned with OKEN Scanner

M. Florescu

INTRODUCERE

Chimia este o ştiinţă experimentală şi trebuie menţionat că orice teorie acceptată, se poate dovedi în întregime experimentală. Astfel, este important să se execute experienţele în aşa fel încît să se obţină o confirmare a metodei ştiinţifice, adică să se familiarizeze cu drumul logic care se urmăreşte la formularea unei teorii.

Deşi autorii ar putea sugera studentului să înveţe totul despre metoda ştiinţifică repetînd experienţele altora, metoda propusă reprezintă însă o cale eficientă pentru însuşirea unor aprecieri cu privire la raţionamentul care a avut loc; o apreciere completă va provoca mai tîrziu o cercetare independentă.

Cine va folosi această carte va face experienţele care s-au făcut de multe ori înainte. Sînt date instrucţiunile pentru felul cum să se realizeze experienţa în condiţii optime; nu trebuie să se născocească metoda şi de fapt, alte experienţe decît cele descrise, sînt imprudente.

Experienţele sînt destinate să coreleze aspectele teoretice cu metodele experimentale şi cu procedeele chimiei.

Sperăm că ele vor provoca şi interesul ştiinţific faţă de aceste metode.

Deşi aceste experienţe au fost realizate de mai multe ori în trecut, rezultatele vor fi întotdeauna pînă la un punct, funcţie de fiecare experimentator în parte. Să se ţină minte că experienţele „lucrează" întotdeauna, deşi poate că nu cu anticipaţie. Pentru fiecare experimentator, rezultatul observat este întotdeauna rezultatul „corect" chiar dacă diferă radical de cel aşteptat, sau de rezultatele obţinute de altcineva. Revine în acest caz să se stabilească de ce experienţa în cazul respectiv a luat drumul observat. Adesea, impunerea logică creată de observaţiile speciale este partea cea mai interesantă, mai palpitantă a experienţei. Pentru fiecare experienţă şi experimentator procedeul este unic şi reprezintă partea esenţială pentru aproximarea ştiinţifică.

Pentru a obţine maximum de profit de pe urma acestor experienţe este importantă pregătirea prealabilă. În general, o citire atentă şi o asimilare a teoriei corespunzătoare dată în carte vor fi suficiente, deşi lecturile suplimentare sînt indicate şi adesea sugerate prin bibliografiile citate. În unele cazuri, problemele care preced procedeul experimental sînt scrise chiar în cadrul experienţei; ele trebuie luate în consideraţie şi trebuie rezolvate înainte de începerea orelor de laborator.

Scanned with OKEN Scanner

După o pregătire adecvată a experienței, experimentatorul va fi capabil să pună în valoare experiența conform cu mersul ei. Fără o pregătire, nu se va face decît să se execute ceva strict mecanic, prin simpla citire și urmărire a indicațiilor profitînd foarte puțin din experiență.

Protecția muncii

În mod inerent, chimia experimentală este periculoasă; multe experiențe pot deveni adevărate pericole dacă experimentatorul nu este conștient de natura materialelor utilizate și nu este atent cînd execută manipulări cu aceste materiale. Cea mai bună precauție împotriva unui accident este o experiență bine pregătită și o masă de laborator îngrijită și bine organizată.

Starea fizică bună a experimentatorului este prima grijă a șefului de laborator.

Să poarte ochelari de protecție sau *lentile* atunci cînd manipulează chimicale periculoase, acizii și bazele diluate.

Dacă vreo substanță chimică intră în ochi, în gură, cade pe piele, locul trebuie imediat clătit cu foarte multă apă rece. În această privință nu trebuie ezitat, indiferent de cine este vorba. O intervenție imediată poate preveni o leziune serioasă.

Se va relata accidentul asistentului. El va decide dacă trebuie continuat vreun tratament.

Trebuie urmate cu strictețe următoarele precauții:

1. Nu se va gusta niciodată o substanță chimică — nu întotdeauna substanțele toxice sînt etichetate în laborator. Se vor spăla foarte bine mîinile după fiecare ședință de laborator.

2. Dacă se răstoarnă substanțe chimice trebuie imediat curățat locul. Acidul vărsat se neutralizează cu bază, în felul următor:

a) *Dacă un acid cade pe îmbrăcăminte*: se clătește cît se poate mai eficient cu apă; apoi se neutralizează cu o soluție de bicarbonat de sodiu.

b) *Dacă o bază cade pe îmbrăcăminte*: se clătește cît mai eficient posibil cu apă; apoi se neutralizează cu o soluție de acid acetic diluat. O îmbrăcăminte de laborator conferă o protecție eficientă pentru protejarea hainelor.

c) *Dacă un acid sau bază cad pe masă*: se diluează cu apă apoi se neutralizează cu bicarbonat de sodiu solid.

3. Să se citească cu atenție etichetele de pe sticlele de laborator. Trebuie să se știe precis ce substanță chimică este necesară și dacă este vorba de o soluție, de ce concentrație anume.

Confundarea din greșală a anumitor soluții care se amestecă poate duce la consecințe grave.

4. Volumele determinate de lichide se măsoară adesea cu pipetele. Pipeta se umple în general prin sugere cu gura. *Nu este permisă pipetarea cu gura dacă se lucrează cu un lichid corosiv sau toxic.*

Scanned with OKEN Scanner

5. Pentru reacţii care degajă vapori toxici, se vor utiliza hote pentru degajările respective.

6. Cînd se introduc tuburi de sticlă în dopuri perforate sau în dopuri de cauciuc, trebuie protejate mîinile prin înfăşurarea sticlei într-o cîrpă şi trebuie să se ţină sticla într-un punct apropiat de capătul care trebuie introdus în gura respectivă; de asemenea se foloseşte şi un lubrifiant (de exemplu apa) ca introducerea tubului de sticlă să se facă mai uşor.

Practica de laborator

Trebuie să se ţină seama de anumite reguli, de ordine interioară, pentru ca în laborator să existe armonie, şi anume:

1. *Reactivii.* Reactivii se scot din sticlele de stocare. Sticla de stocare nu trebuie să se impurifice şi nici să se scoată o cantitate prea mare de reactiv.

a) Să nu se mute niciodată sticlele de reactivi de pe platforma de alimentare.

b) Se va lua din sticla de stocare numai cantitatea *minimă* de reactiv necesar. Lichidele trebuie păstrate în eprubetă curată, în sticle sau în pahare curate; substanţele solide se păstrează pe o sticlă de ceas sau în recipiente mici. *Reactivul se etichetează adecvat.*

c) Pentru manipularea substanţelor solide se va folosi o *spatulă curată.*

d) *Nu se va introduce niciodată o pipetă într-o sticlă de stocat reactivi.* Se va transvaza din soluţia respectivă într-un pahar curat de unde se va pipeta.

e) *Nu se vor pune niciodată înapoi în sticla de stocare chimicalele rămase neutilizate.*

f) Cînd se utilizează din reactivii de stocare, dopurile sticlelor de reactivi se păstrează curate şi se pun la loc după utilizare.

2. *Reziduuri*

a) Sticlele sparte trebuie puse numai în containere cu însemnul „sticlă".

b) Substanţele chimice solide trebuie puse în containere speciale prevăzute la fiecare masă. Să nu se amestece reziduurile chimice cu hîrtia uzată.

c) Reziduurile lichide trebuie aruncate prin spălare în chiuveta plină de apă.

3. *Apă distilată.* Alimentarea cu apă distilată este limitată. Se va utiliza apă distilată numai pentru *clătirea finală a vaselor de sticlă* sau pentru aducerea la semn a soluţiilor.

Caietul de laborator

Este cunoscut că chimia este o ştiinţă experimentală. Chiar cele mai elegante teorii servesc numai să se raţionalizeze rezultatele experimentale. Din acest motiv este de o importanţă deosebită ca fiecare să păstreze

Scanned with OKEN Scanner

înregistrat, clar şi concis, observaţiile şi rezultatele lucrării experimentale. Acest lucru se face în mod normal într-un caiet de laborator permanent, cu scoarţe tari, şi este foarte important ca fiecare experienţă să fie datată şi fiecare observaţie înscrisă exact în momentul cînd a fost făcută. Să nu se utilizeze niciodată foi detaşate pentru a înregistra datele experimentale. Observaţiile, calculele şi rezultatele trebuie înregistrate astfel încît experienţele făcute precum şi interpretarea lor personală *să fie de înţeles atît pentru persoana care le-a lucrat cît şi pentru oricare altă persoană, chiar dacă ar fi să fie consultate altă dată.*

Cînd experienţa este terminată complet se face un referat. În ce priveşte partea experimentală a metodei, referatul trebuie să descrie teoria şi metoda experimentală aplicată şi să rezume faptele concrete experimentale. Trebuie să se termine cu un rezumat şi o concluzie generală sau cu un rezultat numeric. Un referat nu este complet dacă nu cuprinde şi o discuţie critică a rezultatului; acesta trebuie să cuprindă comentarii privind erorile posibile şi limitările metodei experimentale. Dacă s-au consultat cărţi şi articole ştiinţifice ele trebuie enumerate într-o notă bibliografică. În cele din urmă la orice problemă pusă în text trebuie să i se dea răspunsul şi trebuie discutată.

Scanned with OKEN Scanner

REACȚII CHIMICE

FORMULE

Atomii, moleculele și ionii care iau parte la reacțiile chimice se pot reprezenta prin formule și denumiri în acord cu legile sistematice existente. *Formula cea mai simplă* (*empirică*) dă numai numărul relativ al diferitelor tipuri de atomi din substanțe, însă *formula moleculară* dă numărul total al fiecărui tip de atom dintr-o moleculă. Frecvent formulele se scriu astfel încît să dea o oarecare informare cu privire la aranjarea atomilor în specia chimică și prescurtările din paranteza imediat următoare substanței chimice se folosesc pentru a indica dacă substanța este un gaz (g), lichid (l) sau solid (s) în condițiile descrise. Astfel, la 0°C și 1 atm, hidrogenul, clorura de sodiu și etanolul se reprezintă astfel:

$$H_2\,(g), \qquad NaCl\,(s), \qquad C_2H_3{-}OH\,(l)$$

Alte prescurtări indică dacă specia este prezentă în stare dizolvată (sol.); cazul special al unui sistem apos se indică prin (aq). Aceste simboluri din urmă se folosesc ca să se distingă o specie de substanțe dizolvate în soluție de substanța dizolvată pură.

ECUAȚII

Pentru a putea stabili cantitativ o reacție, chimistul folosește ecuații chimice echilibrate. Acestea seamănă mult cu ecuațiile matematice simple, cu o parte care egalează pe cealaltă prin metode din care unele sînt foarte importante. Variațiile energiei se pot include în astfel de ecuații, însă mai uzual o ecuație se utilizează simplu ca să arate relația dintre cantitățile substanțelor care intră în reacție și cantitățile de produse care se formează. Astfel reacția dintre hidrogenul gazos și clorul gazos, ca să se obțină clorura de hidrogen gazoasă (acid clorhidric), se scrie astfel:

$$H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \rightarrow HCl\,(g) \qquad \text{(neechilibrată)}$$

Scriind o astfel de expresie, convenția este să se scrie reactanții în partea stîngă și produsele rezultate în partea dreaptă. Se presupune că

Scanned with OKEN Scanner

reacţia are loc de la stînga la dreapta. Expresia cum este scrisă mai sus este neechilibrată, pentru că fiecare din moleculele de hidrogen şi clor sînt diatomice; fiecare moleculă de acid clorhidric conţine numai un atom de hidrogen şi unul de clor. Ecuaţia echilibrată este:

$$H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \longrightarrow 2HCl\,(g)$$

Simbolurile folosite indică numărul relativ de atomi şi de molecule care iau parte la reacţie şi care se formează:

$$\underset{\text{1 moleculă}}{H_2\,(g)} + \underset{\text{1 moleculă}}{Cl_2(g)} \longrightarrow \underset{\text{2 molecule}}{2HCl\,(g)}$$

Această ecuaţie echilibrată lămureşte unele lucruri, dar lasă altele necunoscute. Ecuaţia nu ne dă nici o informaţie cu privire la faptul:

1. Dacă reacţia este completă sau incompletă: dacă hidrogenul gazos şi clorul gazos au fost amestecaţi în condiţii specificate, ecuaţia nu ne spune dacă, atunci cînd reacţia a încetat aparent, sistemul conţine numai acid clorhidric (reacţia completă), sau o parte de acid şi una sau cealaltă de hidrogen sau clor (reacţie completă cu unul din reactivi în exces) sau ceva hidrogen sau clor sau ceva acid (reacţia incompletă).
2. Viteza cu care s-a format acidul clorhidric.
3. Mecanismul după care se formează clorura de hidrogen.

În multe sisteme reacţia este virtual completă în anumite condiţii specifice şi se utilizează o singură săgeată (→) pentru a indica acest lucru. În alte cazuri reacţia este incompletă, în anumite condiţii specifice, sau este importantă natura reversibilă a reacţiei respective. De exemplu reacţia:

$$N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \rightarrow 2NH_3\,(g) \qquad (500°C)$$

este incompletă; într-adevăr, amoniacul însuşi se descompune pînă la o anumită limită în următoarele condiţii:

$$2NH_3\,(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2\,(g) \qquad (500°C)$$

Cînd reacţia este incompletă, sau este important felul reversibil al reacţiei, se foloseşte o săgeată dublă (⇄) de exemplu:

$$N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \rightleftarrows 2\,NH_3\,(g) \qquad (500°C)$$

Deşi reacţia este incompletă ecuaţia echilibrată reprezintă totuşi corect proporţiile de combinare.

STOECHIOMETRIE. NOŢIUNEA DE MOL

Literalmente, înţelesul cuvîntului stoechiometrie înseamnă „a măsura elementele" (în greceşte *stoicheion*-element; *metrein*-a măsura).

Scanned with OKEN Scanner

Termenul se utilizează ca să descrie relaţiile de greutate dintr-o reacţie chimică. O ecuaţie echilibrată este o ecuaţie *stoechiometrică*, şi proporţiile de masă în care reacţionează sau se formează substanţele, este dată de masele relative ale atomilor, moleculelor sau ionilor, fiecare înmulţită cu coeficientul său din ecuaţia echilibrată. Este mult mai convenabil să se efectueze relaţiile de masă în termen de moli : *un mol reprezintă termenul general folosit ca o prescurtare care acoperă masele de : atom-gram, moleculă-gram şi formulă-gram.*

Să precizăm exact unul din aceşti termeni : o masă de un atom-gram este masa în grame egală cu masa atomică a elementului respectiv. Deoarece masele atomice sînt mase relative ale atomilor, urmează că o masă de atom-gram a unui element va conţine acelaşi număr de atomi, acest lucru cunoscîndu-se sub denumirea de numărul lui Avogadro *(N)*. Valoarea numerică a acestui simbol *N* depinde de standardul ales pentru scara de mase atomice. De acord cu această scară ($^{12}_{6}C=12$) :

$$N = 6{,}0225 \times 10^{23} \text{ particule}$$

În general un mol se poate defini ca fiind numărul lui Avogadro de particule, fie că acestea sînt atomi, molecule, ioni sau electroni. Definind un mol, formula trebuie dată invariabil; de exemplu „un mol de hidrogen" este o noţiune ambiguă, însă „un mol de mase atomice de hidrogen de 1,008 g „sau" un mol de H_2 de mase moleculare de 2,016 g" este definită.

Unica şi cea mai simplă cale de calculare a maselor într-o reacţie chimică este în cantităţi molare. Cantităţile reprezentate prin simboluri într-o ecuaţie sînt în acest caz atom-gram, moleculă-gram, sau mase moleculare rezultate din suma maselor atomice (formule-gram) şi aceste mase se calculează uşor din formule, de exemplu :

Reactanţi		*Produse*
H_2 (g) +	Cl_2 (g) →	2HCl (g)
1 mol	1 mol	2 mol
2,0 g	71,0 g	2 × 36,5 g

ECHILIBRAREA ECUAŢIILOR

În general nu se poate scrie simplu o serie de substanţe care reacţionează între ele şi nu se poate prevedea totodată ce produse se vor forma. Produsele speciale care se formează pot depinde de condiţiile de temperatură, presiune şi concentraţiile reactanţilor. O ecuaţie dată este deci suma unor situaţii experimentale aflate în condiţii speciale.

Echilibrarea unei ecuaţii presupune alegerea unor coeficienţi care să se menţină constanţi în cadrul fiecărui tip de atom în trecerea sa de la reactant la produs. În general coeficienţii se aleg astfel încît să fie cele mai mici numere întregi posibile, deşi vor exista cazuri în care numerele

fracţionare vor fi mai convenabile. În multe cazuri, coeficienţii se pot stabili printr-o simplă verificare:

$$Mg + O_2 \rightarrow MgO \quad \text{(neechilibrată)}$$
$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO \quad \text{(echilibrată)}$$
$$KClO_3 \rightarrow KCl + O_2 \quad \text{(neechilibrată)}$$
$$KClO_3 \rightarrow KCl + \frac{3}{2} O_2 \quad \text{(echilibrată)}$$

sau
$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2 \quad \text{(echilibrată)}$$

A doua ecuaţie prezentată a fost echilibrată pe două căi, amîndouă arătînd aceeaşi reacţie între reactanţi şi produse. 3/2 O_2 nu înseamnă $1^1/_2$ molecule de oxigen, ci mai curînd 3/2 mol de O_2 (3/2×32 g). Numai cînd se lucrează în moli ecuaţia scrisă astfel este corectă, cînd însă ecuaţia reprezintă reacţiile *numai* în molecule sau în atomi, în mod curent nu se utilizează fracţii.

Multe ecuaţii complexe se echilibrează cel mai bine treptat. De exemplu, în combustia zaharozei $C_{12}H_{22}O_{11}$ în prezenţa unui exces de oxigen:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \quad \text{(neechilibrată)}$$
$$C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow 12\,CO_2 \quad \text{(C este echilibrat)}$$
$$C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow 12CO_2 + 11\,H_2O \quad \text{(C şi H sînt echilibraţi)}$$
$$C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 \rightarrow 12CO_2 + 11H_2O \quad \text{(ecuaţia finală echilibrată)}$$

Cele trei trepte cuprind echilibrarea succesivă a numărului de atomi de C, H şi O.

Unele ecuaţii sînt greu de echilibrat prin simplă verificare şi este necesar să se aplice o aproximare algebrică. De exemplu în condiţii adecvate, amoniacul şi oxigenul reacţionează ca să se obţină apă şi azot:

$$aNH_3 + bO_2 \rightarrow yH_2O + zN_2$$

atomi de H: $3a \qquad 2y$
atomi de O: $2b \qquad y$
atomi de N: $a \qquad 2z$

şi atunci $3a = 2y$; $2b = y$; $a = 2z$

Dacă $a = 1$ atunci $y = \frac{3}{2}$, $b = \frac{3}{4}$ şi $z = \frac{1}{2}$ sau în numere întregi:

$a = 4$, $y = 6$, $b = 3$ şi $z = 2$

Deci:

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 6H_2O + 2N_2$$

SOLUŢII

O soluţie este un sistem omogen de compoziţie variabilă; proprietăţile unei soluţii depind de proporţiile componenţilor. În general, compoziţia este cel mai bine definită dacă se stabileşte cantitatea din fiecare consti-

Scanned with OKEN Scanner

tuent prezent, dizolvat într-o anumită cantitate sau volum de soluție. Oricare ar fi unitățile alese, cantitatea de constituent în cantitatea specifică de soluție reprezintă *concentrația* acelui constituent în soluție.

Unități de concentrație

În general, concentrația unor substanțe dizolvate se exprimă ca masă sau număr de moli de dizolvat într-o cantitate dată (în volume sau masă) de soluție, sau într-o cantitate dată (masă sau moli) de solvent. Datorită ușurinței cu care se pot măsura precis volumele de lichid în laborator, masa dizolvantului sau numărul de moli de dizolvat pe litru de soluție este una din unitățile utilizate cel mai frecvent.

1. *Procente în greutate*: *numărul de grame de substanță dizolvată în 100 grame soluție.*

O soluție de 20 grame de $NaNO_3$ în 80 grame de apă reprezintă 20 procente greutate de $NaNO_3$.

2. *Fracția molară* (X): *numărul de moli al unui anumit constituent împărțit prin numărul total de moli al tuturor constituenților din sistem.*

Pentru o soluție care conține numai doi constituenți, A și B:

$$X_A = \frac{\text{moli A}}{\text{moli A} + \text{moli B}}, \qquad X_B = \frac{\text{moli B}}{\text{moli A} + \text{moli B}}$$

În general pentru n componenți, A_1, A_2, A_3 ... A_i, ... A_n

$$X_{A_i} = \frac{\text{moli } A_i}{\sum_{j=1}^{n} \text{moli } A_j} \text{ și } \sum_{i=1}^{n} X_i = 1$$

O soluție care conține 4,6 g C_2H_5OH și 16,2 g H_2O este:

$$X_{C_2H_5OH} = 0{,}10 \qquad X_{H_2O} = 0{,}90$$

3. *Molalitate* (m): *numărul de moli de substanță dizolvată în 1 000 grame de solvent.*

O soluție de 4,60 grame de C_2H_5OH în 1000 grame de apă este 0,100 molal de C_2H_5OH dizolvat.

4. *Molaritate* (M): *numărul de moli de substanță dizolvată într-un litru de soluție.*

O soluție formată prin dizolvarea a 4,60 grame de C_2H_5OH în suficientă apă ca să dea exact 1 litru de soluție este 0,100 molară în C_2H_5OH dizolvat.

4. *Formalitatea* (F): *numărul de mase moleculare calculate din suma maselor atomice de substanță dizolvată pe litru de soluție.*

Scanned with OKEN Scanner

O soluție de 7,46 grame de KCl în suficientă apă ca să se obțină exact 1 litru de soluție este exact 0,100 formal în KCl dizolvat.

Molaritate și formalitate

Vorbind strict, dacă substanța dizolvată este ionică, nu are masă gram-moleculară ci mai curînd o masă gram-formală. Concentrația soluției ar fi exprimată mai exact ca formalitate decît ca molaritate. În general, diferența este fără importanță și deci nu se face nici o distincție.

Pe de altă parte, formalitatea este o metodă neambiguă de exprimare a concentrației cînd formula moleculară este necunoscută. Astfel, o soluție 0,01 formală de clorură de aluminiu $AlCl_3$ într-un solvent ca benzenul este clar definită, însă această soluție este în realitate 0,005 molară (!) în clorură de aluminiu dizolvată, deoarece în stare dizolvată în acest solvent, $AlCl_3$ se găsește sub forma unui dimer Al_2Cl_6.

O dificultate în utilizarea concentrațiilor molare apare la soluții atunci cînd substanța dizolvată este supusă unei reacții parțiale sau incomplete. Cu o substanță dizolvată cum este acetatul de hidrogen (CH_3COOH) în apă, are loc o disociere parțială a substanței dizolvate:

$$CH_3COOH \xrightarrow{H_2O} CH_3COOH\,(aq) \quad \text{complet}$$

$$CH_3COOH\,(aq) \rightleftarrows H^+\,(aq) + CH_3CO_2^-\,(aq) \quad \text{incomplet}$$

O soluție formată prin dizolvarea unui mol de CH_3COOH pur în suficientă apă ca să se obțină 1 litru de soluție este denumită în mod propriu 1 molară în CH_3COOH. *Concentrația stoechiometrică* de CH_3COOH dizolvat este 1 molară. Totuși, în această soluție, concentrația CH_3COOH (aq) este *mai mică* decît 1 molară, deoarece o parte din substanța dizolvată este prezentă sub formă disociată ca $CH_3CO_2^-$ (aq).

Parantezele pătrate se utilizează pentru a reprezenta concentrația molară. Folosindu-le în cazul exemplului precedent, rezultă:

$$[CH_3COOH\,(aq)] + [CH_2CO^-\,(aq)] = 1$$

Moli și molaritate

Molaritatea (sau formalitatea) este o metodă convenabilă în special pentru a exprima concentrațiile în cazul unor relații stoechiometrice. Astfel, dacă un anumit număr de moli de substanță dizolvată este necesar pentru o reacție, aceștia vor fi prezenți într-un volum V de soluție de concentrație molară M, astfel că:

$$\text{Numărul de moli de substanță dizolvată} = \frac{M\ (\text{mol/l}) \times V\ (\text{ml})}{1000\ (\text{ml/l})},$$

Scanned with OKEN Scanner

Se observă că aici sînt doi termeni distincți :

1. *Cantitatea* de substanță dizolvată exprimată în moli. Cantitatea este direct proporțională cu volumul de soluție luată.

2. *Concentrația molară* de substanță dizolvată. Aceasta este o constantă, caracteristică soluției și independentă de volumul de soluție luat.

ÎNTREBĂRI

1. Să se deducă expresia care să lege molaritatea unei soluții de fracția molară a substanței dizolvate.

2. Litrul este unitatea de volum pentru concentrațiile molare. Care este definiția litrului?

3. Care este efectul temperaturii în cazul exprimării molare și molale a concentrației?

4. Să se calculeze concentrațiile molare date de următoarele cantități de substanță dizolvate în volume de soluții apoase cunoscute :

Substanța dizolvată	Cantitatea de substanță dizolvată, g	Volumul soluției ml
HCl	3,65	1000
$AgNO_3$	1,70	250
H_2SO_4	0,98	2000
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	24,97	100
Zaharoză ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	1,00	100

5. Să se calculeze volumul de soluție care conține 1 mmol (10^{-3} mol) dintr-o substanță dizolvată în fiecare din următoarele cazuri :

Substanța dizolvată	Concentrația
HCl	0,100 M
$AgNO_3$	1,70 g/100 ml soluție
H_2SO_4	0,150 M
$CuSO_4$	2,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în 100 ml soluție
Zaharoză ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	1 g/l soluție

6. Să se calculeze numărul de grame din substanța dizolvată specificată, necesară să aducă la semn următoarele soluții apoase :

Soluția	Substanța dizolvată
1000 ml acid clorhidric 0,100 M	HCl
100 ml soluție NaCl 0,050 M	NaCl
150 ml soluție $AgNO_3$ 0,500 M	$AgNO_3$
500 ml soluție $BaCl_2$ 0,100 M	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
100 g soluție 1% greut. zaharoză	zaharoză

7. Clorura de argint este practic insolubilă.

Scanned with OKEN Scanner

a) Să se calculeze cantitatea de AgCl care se va precipita amestecînd 100 ml soluţie NaCl 0,100 M cu 50 ml soluţie 0,100 M de $AgNO_3$.

b) Ce volum de soluţie de $BaCl_2$ 0,100 M este necesar ca să precipite argintul din 500 ml soluţie $AgNO_3$ 0,0100 M?

8. O soluţie saturată de amoniac în apă conţine 28% greut. NH_3 şi are o densitate de 0,90 g/ml la 25°C. Să se calculeze concentraţia molară a NH_3 dizolvat. Cîţi litri de NH_3 gazos, măsurat în condiţii de temperatură şi presiune (normele TPS) se pot dizolva în 100 g H_2O la 25°C?

9. Să se calculeze volumul de acid sulfuric concentrat (96,0% greut. H_2SO_4, avînd densitatea 1,84 g/ml) necesar să se prepare 1000 ml soluţie de H_2SO_4 0,1 M drept reactiv.

Scanned with OKEN Scanner

BALANŢA ANALITICĂ

Balanţa clasică constă dintr-o pîrghie simetrică avînd un obiect de masă necunoscută la un capăt, contrabalansat de o greutate de masă cunoscută, la celălalt capăt. Diferenţele mici se determină lăsînd balanţa să oscileze cînd greutăţile sînt aproape contrabalansate şi observînd devierea braţului balanţei de la punctul 0. Sensibilitatea, care se defineşte ca o deviere a braţului balanţei, provocată de un mic exces de greutate pe unul din platane, variază cu sarcina şi trebuie determinată pentru fiecare greutate. Procedeul este lent dar foarte precis cînd metoda este bine cunoscută.

Astăzi se utilizează balanţa de substituţie. Această balanţă are un singur platan şi greutăţile şi platanul sînt pe aceeaşi parte a braţului balanţei; este prevăzută cu o contragreutate fixată pe braţul opus al balanţei.

În practică, braţul este iniţial lăsat să oscileze cu *toate* greutăţile pe loc iar platanul gol. Apoi obiectul se pune pe platan şi greutăţile se îndepărtează pînă cînd se restabileşte echilibrul. Masa greutăţilor îndepărtate este atunci egală cu masa obiectului.

O cîntărire rapidă se realizează cu trei dispozitive.

1. Un sistem de pîrghii este utilizat pentru mînuirea greutăţilor iar un dispozitiv digital de citire indică masa greutăţilor îndepărtate.

2. Se folosesc greutăţi pentru a realiza numai un anumit grad de contrabalansare; greutatea cea mai mică este de 0,1 g (100 mg). Diferenţa între masa greutăţilor îndepărtate şi masa obiectului se determină prin devierea braţului de la poziţia sa iniţială; această abatere se citeşte pe scara optică calibrată. Dacă greutatea cea mai mică este de 0,1 g, scara optică va acoperi domeniul de la 0 pînă la 0,1 g (de la 0 la 100 mg) şi poate fi citită în general pînă la 0,0001 g (0,1 mg).

3. Balanţa este „amortizată" de un dispozitiv astfel încît braţul vine şi se aşază în repaus şi scara optică se poate citi imediat.

CÎNTĂRIREA

Indicaţiile următoare se aplică în special pentru balanţa Mettler B5. În această balanţă greutăţile mobile însumează 199,9 g; greutatea mobilă

Scanned with OKEN Scanner

cea mai mică este de 0,1 g; scara optică se poate citi pînă la 0,0001 g cu ajutorul unui vernier. Trebuie reţinute următoarele reguli:

1. Se va încărca sau descărca platanul numai cînd balanţa este oprită.

2. Cînd se utilizează balanţa, se mişcă încet şi uşor pîrghia care dirijează mecanismul de oprire.

3. Se roteşte încet şi cu atenţie butonul de selecţionare a greutăţilor numai pînă în poziţia de oprire parţială a balanţei, adică pînă cînd pîrghia de eliberare este în partea dreaptă.

4. Se utilizează o nacelă de cîntărire curată şi uscată, sau un pahar mic, drept tară, pentru cîntărit substanţele chimice. Nu se vor cîntări niciodată substanţele chimice pe hîrtie.

Cele trei poziţii diferite de eliberare a pîrghiei au următoarea semnificaţie:

Centru: balanţa este complet oprită. Se pot aşeza sau scoate obiectele de pe platan şi se pot potrivi greutăţile. (Există o siguranţă în poziţia de oprire. Această siguranţă trebuie eliberată înainte de schimbarea poziţiei butonului.)

Stînga: balanţa este complet eliberată, braţul oscilează liber. În această poziţie se potriveşte punctul zero înainte de citirea rezultatului final al cîntăririi sau de cîntărire.

Dreapta: această poziţie este de eliberare parţială; mişcarea braţului este limitată. Greutăţile se pot potrivi în acest caz în timp ce se observă scara optică care indică dacă obiectul este mai uşor sau mai greu decît greutatea indicată.

Înainte de orice cîntărire se fixează poziţia zero a balanţei astfel:

Fără ca platanul să fie încărcat şi cu carcasa închisă, greutăţile se aşază la 000,0 g (fig. 1). Pîrghia de piedică se plasează pe stînga (poziţia de eliberare completă) iar zero de pe scara optică se aranjează cu zero fixat pe vernier cu ajutorul unui buton din dreapta carcasei. După ajustare, balanţa se opreşte.

Să presupunem că greutatea obiectului este de 23,7306 g. Balanţa fiind oprită, se aşază obiectul în centrul platanului şi se închide carcasa: greutăţile aşezate mecanic se pun pentru o valoare ceva mai mare decît greutatea obiectului, de exemplu cu 090,0 g. Pîrghia de oprire se deplasează la dreapta (poziţia de eliberare parţială).

Scara optică, deşi are o mişcare limitată, se mişcă aşa fel încît va indica o greutate prea mare (citire negativă). Se micşorează greutatea rotind încet şi atent butonul spre decadele dintre 10 şi 90 g. La 020,0 g scara optică se va mişca şi va arăta că greutatea indicată este prea mică (citire pozitivă). Acum se schimbă spre următoarea decadă inferioară de greutate, aşezînd greutatea indicată la 029,0 g. Scara optică se va mişca şi va arăta că greutatea este iar prea mare. Iarăşi vom micşora greutatea rotind încet şi atent butonul de selecţie pentru decada 1 pînă la 9 g. La 023,0 g scara optică se va mişca şi va arăta că greutatea indicată este din nou prea mică.

Scanned with OKEN Scanner

În sfîrşit, se schimbă la cea mai uşoară decadă de greutăţi, aşezînd greutatea indicată la 023,9 g. Procedăm ca mai înainte, pînă cînd la 023,7 g scara optică arată iar că greutatea indicată este prea mică. Acum se

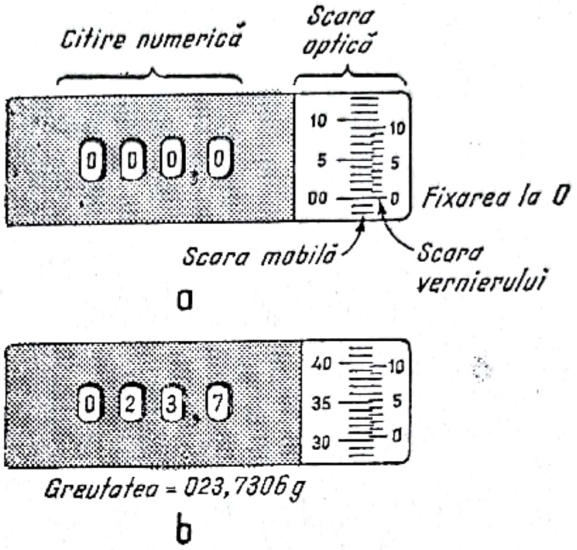


Fig. 1. Scara optică:
— stabilirea lui zero al balanţei; b — citirea cîntăririi.

mişcă pîrghia de oprire pînă la poziţia de oprire totală, se lasă în repaus, apoi, uşor, se mişcă la poziţia de eliberare completă. Rezultatul final citit este 023,7/306 g (fig. 1).

CITIREA SCĂRII OPTICE

Vernierul este un mijloc mecanic de a împărţi diviziunile de pe scara optică mobilă în fracţiuni (zecimi de diviziuni). Pentru citirea din fig. 1, zero pe scara vernierului arată o valoare cuprinsă între 30 şi 31 mg. A şasea linie pe scara vernierului coincide exact cu o linie de pe scara mobilă, şi astfel citirea exactă este 30,6 mg pe scara optică.

Scanned with OKEN Scanner

STOECHIOMETRIA ŞI LEGILE GAZELOR

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 1

DETERMINAREA FORMULEI UNEI SĂRI HIDRATATE

Apa poate exista în formă liberă în stare gazoasă, lichidă sau solidă, starea reală depinzînd de condiţiile de temperatură şi presiune. Totuşi, poate să mai existe şi în formă legată în substanţe solide. În unele din aceste materiale, apa este legată chimic de suprafaţă ; ca exemple sînt silicagelul şi celuloza. Cantitatea de apă absorbită de substanţe de acest tip este nedefinită şi variabilă. Alte materiale absorb apa ca să formeze hidraţi cristalini ; ca exemple sînt : $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ şi $NaBr \cdot 2H_2O$. În aceşti compuşi apa face parte integrantă din reţeaua cristalină. Astfel de hidraţi sînt substanţe pure cu formule simple, definite, însă sînt stabile numai între limite de temperatură şi umiditate atmosferică.

Presiunea de vapori

Apa de cristalizare dintr-un hidrat exercită o anumită presiune de vapori, adică există o tendinţă a acesteia să iasă din hidrat. Această tendinţă creşte odată cu creşterea temperaturii, dar indiferent dacă apa iese sau nu din hidrat, la o anumită temperatură, depinde de presiunea vaporilor de apă din atmosfera care vine în contact cu hidratul. Astfel, bromura de sodiu dihidratată poate pierde apa trecînd în stare anhidră :

$$NaBr \cdot 2H_2O\ (s) \rightarrow NaBr\ (s) + 2H_2O\ (g)$$

La 25°C, acest lucru se va întîmpla dacă presiunea de vapori de apă care se exercită asupra hidratului la această temperatură este de 8,5 mm Hg :

$$NaBr \cdot 2H_2O\ (s) \rightleftarrows NaBr\ (s) + 2H_2O(g) \qquad (8{,}5\ \text{mm Hg, } 25°C)$$

şi numai la această presiune de vapori sărurile hidratate şi anhidre pot coexista în echilibru. La presiuni de vapori cuprinse între 8,5 şi 13,5 mm Hg, dihidratul este stabil la 25°C. La presiuni de vapori mai mari de 13,5 mm Hg, dihidratul va lua apă mai multă şi va rezulta o soluţie.

Deci există valori limită pentru presiunea de vapori peste care formele anhidre şi de dihidrat de bromură de sodiu sînt stabile. Alţi hidraţi se comportă similar ; unele săruri, ca sulfatul de cupru pentahidrat, sînt

Scanned with OKEN Scanner

stabile peste valorile presiunilor de vapori atmosferice şi temperaturile întîlnite de obicei. Altele, ca tiosulfatul de sodiu pentahidrat, se pot prepara prin cristalizare din apă, dar sînt instabile şi îşi pierd apa prin expunere la condiţiile atmosferice obişnuite.

Obiectul acestei experienţe este să se determine cantitatea de apă din clorura de bariu hidratată, $BaCl_2 \cdot xH_2O$. Compusul este un hidrat simplu bine definit şi x un număr întreg, simplu, a cărui valoare trebuie determinată. Hidratul este stabil la temperatura camerei, la valorile normale ale presiunii de vapori a apei din atmosferă.

Apa de hidratare se poate îndepărta uşor încălzind sarea pînă la 100°C; sarea anhidră astfel formată se poate răci pînă la temperatura camerei şi cîntări. În timp ce hidratul reprezintă forma stabilă la temperatura camerei, absorbţia apei din atmosferă se face foarte încet. Din greutăţile hidratului şi din sarea anhidră formată se poate calcula valoarea lui.

MODUL DE LUCRU

Toate cîntăririle din această experienţă trebuie realizate cu o aproximaţie de 0,1 mg.

Două fiole de cîntărire curate, prevăzute cu dop şlefuit se usucă într-o etuvă la 105—115°C timp de 30 min. Se răcesc într-un vas alte 30 min, apoi se cîntăreşte fiecare fiolă cu dopul său. Se introduce aproximativ 1 g de clorură de bariu hidratată în fiecare din fiole şi se recîntăreşte. Se reaşază fiolele şi conţinutul lor (cu dopurile montate pieziş, nu închise) în etuvă, ca şi înainte (la 105—115°C) timp de 60 min. Se scot apoi din etuvă şi se astupă cu dopurile respective. Se răceşte într-un vas acoperit timp de 30 min, apoi se cîntăresc din nou. Pentru a se obţine cîntărirea cea mai precisă, fiolele trebuie deschise puţin înainte de a le cîntări (de ce?). Totuşi fiolele nu trebuie lăsate deschise deoarece clorura de bariu tinde să se rehidrateze.

Pentru a ne asigura că toată apa s-a îndepărtat se încălzesc din nou fiolele la 105°C, încă 30 min (cu dopurile montate pieziş), se răcesc 30 min (cu dopurile puse într-un vas închis), şi se recîntăresc. Cele două cîntăriri trebuie să difere cu maximum 0,3 mg.

Sursa de erori cea mai obişnuită în cazul acestei experienţe o constituie incompleta îndepărtare a apei din hidrat (ceea ce va da pentru x valori mai mari sau mai mici?). Temperatura de uscare şi timpul de încălzire specificat în metodă sînt, în mod normal, suficiente pentru completa îndepărtare a apei de hidratare, însă o repetată deschidere a etuvei de uscare scade de obicei temperatura etuvei sub cea necesară.

Metoda prevede o posibilitate de verificare a completei îndepărtări a apei din hidrat. Proba se încălzeşte pînă la „greutate constantă". Dacă nu se mai înregistrează pierderi în greutate la a doua cîntărire, se poate admite că apa de hidratare a fost complet îndepărtată la prima încălzire. Dacă pierderea este apreciabilă, perioada de încălzire trebuie continuată pînă cînd se obţine o greutate constantă.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţia care are loc se poate scrie astfel :

$$BaCl_2 \cdot xH_2O\,(s) \rightarrow BaCl_2\,(s) + xH_2O\,(g)$$

în care x este *raportul molar* al apei faţă de clorura de bariu în proba hidratată. Din rezultate se poate obţine *raportul în greutate* al apei faţă de clorura de bariu ; din raport şi din masele moleculare calculate din formulă, se poate determina valoarea lui x. Această valoare trebuie să fie foarte apropiată de un număr întreg.

Să se raporteze valorile lui x la atîtea cifre cîte sînt semnificative. Se va face o reprezentare grafică a distribuţiei valorilor.

ÎNTREBĂRI

1. Să se calculeze numărul de molecule de apă din formula fiecăruia din hidraţii următori :

a) 2,191 g clorură de calciu hidratată produce 1,110 g $CaCl_2$ anhidră ;

b) 1,722 g sulfat de calciu hidratat produc 1,362 g $CaSO_4$ anhidru ;

c) 2,465 g sulfat de magneziu hidratat produc 1,204 g $MgSO_4$ anhidru ;

d) 2,195 g acetat de zinc hidratat produc 1,835 g $Zn(CH_3CO_2)_2$ anhidru.

2. Sulfatul de cupru (II) formează o serie de hidraţi cu una, trei şi cinci molecule de apă de hidratare. La 25°C au loc următoarele reacţii de echilibru la anumite presiuni de vapori :

$$CuSO_4 \cdot H_2O(s) \rightleftarrows CuSO_4\,(s) + H_2O(g)\ \ (0{,}8\ mm\ Hg)$$

$$CuSO_4 \cdot 3H_2O\,(s) \rightleftarrows CuSO_4 \cdot H_2O(s) + 2H_2O(g)\ \ (5{,}6\ mm\ Hg)$$

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3H_2O\,(s) + 2H_2O(g)\ \ (8{,}4\ mm\ Hg)$$

Care ar fi forma stabilă a sulfatului de cupru (II) dacă umidităţile relative la 25°C sînt de 50, 25 şi 10%.

3. Volumul molar al vaporilor de apă la 25°C şi 1 atm este de 24,0 l. Dacă într-un vas de 24,0 l, la 25°C şi 1 atm, se introduce 1 mol de $NaBr \cdot 2H_2O$, ce cantităţi şi ce săruri vor fi prezente la echilibru ? Se presupune că iniţial vasul nu a conţinut apă, de asemenea volumul de $NaBr \cdot 2H_2O(s)$ se neglijează.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 2

PRESIUNEA DE VAPORI A LICHIDELOR

Într-un lichid moleculele sînt în continuă mişcare, însă forţele de atracţie intermoleculare le ţin legate între ele. Totuşi, unele molecule au o energie cinetică suficient de mare să depăşească forţele de atracţie intermoleculare şi să scape în faza vapori. Energia cinetică medie a moleculelor dintr-un lichid este funcţie de temperatură, însă se poate demonstra statistic că la orice temperatură, o fracţiune constantă de molecule va avea suficientă energie să scape din faza lichidă. Astfel, un lichid, dacă este lăsat într-un vas deschis, eventual se evaporă complet, deoarece o fracţiune constantă din moleculele care rămîn au suficientă energie să scape. Reacţia este endotermă:

$$\text{Lichid} + \text{căldură} \rightarrow \text{vapori}$$

Dacă lichidul se găseşte într-un sistem închis, unele dintre moleculele din faza vapori, sub influenţa forţelor de atracţie a lichidului, vor reintra în faza lichidă, adică se vor condensa. Eventual se va ajunge la o stare în care viteza de evaporare va egala viteza de condensare. În acest caz sistemul se află într-un echilibru dinamic:

$$\text{Lichid} + \text{căldură} \rightleftarrows \text{vapori}$$

Presiunea exercitată de vaporii care sînt în echilibru cu lichidul reprezintă presiunea de vapori în echilibru a substanţei. Presiunea de vapori în echilibru a unui lichid este constantă pentru o temperatură dată, dar va creşte odată cu creşterea temperaturii, deoarece fracţiunea de molecule cu suficientă energie cinetică ca să scape din faza lichidă, creşte cu creşterea temperaturii.

În această experienţă se va compara presiunea de vapori a două lichide, apa şi benzenul, şi se va studia relaţia dintre presiunea de vapori şi temperatură.

Metoda I. Presiunea de vapori a amestecului apă-benzen

Se curăţă şi se usucă în etuvă două tuburi de sticlă, fiecare de cîte 40 cm lungime şi 10 mm diametru interior. Se închide capătul superior al fiecărui tub cu cîte un capac şi se fixează tuburile verticale astfel încît

Scanned with OKEN Scanner

să atingă fundul unei fiole de cîntărire care conţine 40 ml mercur (fig. 2-1).

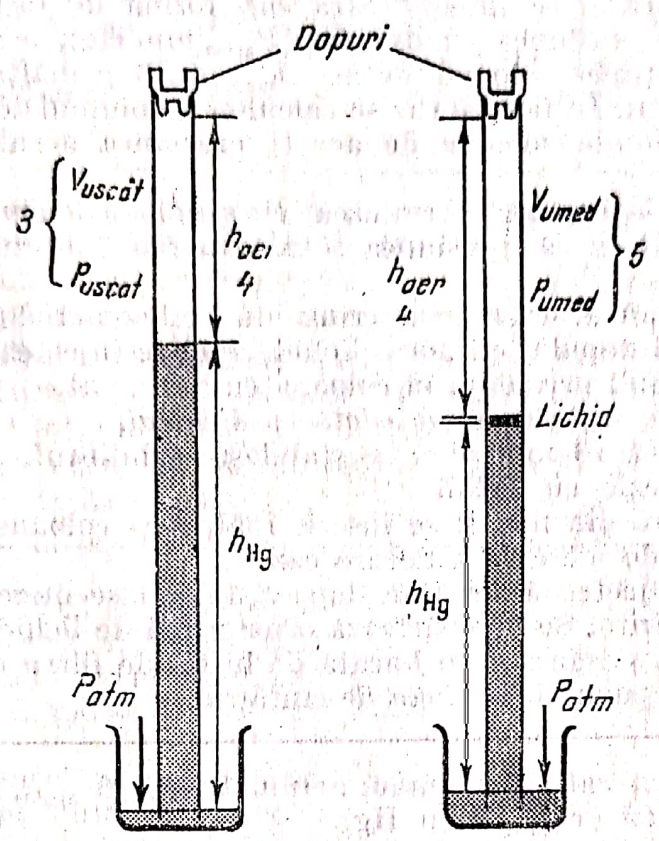


Fig. 2-1. Aparat pentru măsurarea presiunii de vapori.

Măsuri de prevedere

Vaporii de mercur sînt dăunători sănătăţii.

Mercurul lichid trebuie păstrat acoperit. Vasele cu mercur se ţin pe tăvi; eventualele pierderi trebuie să rămînă într-un spaţiu restrîns.

Dacă se pierde mercur, trebuie să se strîngă imediat folosind capcane şi pompe de sugere speciale pentru acest scop. De asemenea nu se va arunca mercurul în canalele de scurgere.

Folosind o seringă hipodermică curată şi uscată, aerul din fiecare tub se extrage prin dop, pînă cînd coloana este *complet* umplută cu mercur. (Dopul reînchide ermetic tubul după ce s-a scos acul.) Apoi se umple seringa cu 10 ml aer uscat, obţinut dintr-o sticlă de luat probe umplută pînă la jumătate cu o substanţă absorbantă (clorură de calciu anhidră). Sticla de luat probe trebuie păstrată închisă etanş, cu excepţia cazului

Scanned with OKEN Scanner

cînd se îndepărtează aerul uscat. Se injectează prin dop în fiecare coloană aproximativ 10 ml de aer uscat.

Se măsoară şi se înregistrează sub formă de tabel: temperatura camerei (t, °C) şi presiunea atmosferică (P_{atm}, mm Hg), de asemenea, pentru fiecare tub înălţimea coloanei de aer (h_{aer}, mm) şi înălţimea coloanei de mercur (h_{Hg}, mm). În fiecare caz se calculează volumul de aer uscat (V_{uscat}, ml) din dimensiunile coloanei de aer şi presiunea aerului uscat (P_{uscat}, mm Hg).

Se va înţelege că atît aerul uscat cît şi coloanele de mercur vor exercita o presiune şi că presiunea totală va fi echilibrată de presiunea atmosferică.

Pentru analiză, se umple o seringă de 2 ml cu lichid (apă sau benzen). Se umple vîrful dopului cu acest lichid, apoi se injectează două sau trei picături din lichid, prin dop, în coloana cu aer uscat.

Nu trebuie injectat aerul odată cu lichidul.

Se aşteaptă 10 min pînă se stabileşte echilibrul. Aerul în coloană este acum umezit cu lichid.

Se măsoară din nou şi se înscrie înălţimea coloanei de aer şi înălţimea coloanei de mercur în fiecare caz.

Apoi se injectează aer prin dop ca să se lase mercurul uşor în jos în fiola de cîntărire. Se îndepărtează orice urmă de lichid de la suprafaţa mercurului prin ştergere cu o bucată de hîrtie de filtru curată; la sfîrşit se înlocuieşte capacul de pe fiola de cîntărire.

Se va calcula volumul aerului umed (V_{umed}, ml) şi presiunea aerului umed (P_{umed}, mm Hg).

Presiunea totală a aerului umed va fi suma presiunilor parţiale a vaporilor de lichid şi a aerului din sistemul închis.

Aplicînd legea lui Boyle:

PV = const. (masa, temperatura gazului fixe) presiunea parţială a aerului în sistem se poate calcula din volumul cunoscut şi din presiunea aerului uscat şi volumul aerului umed.

Se va calcula presiunea de echilibru a vaporilor fiecărui lichid la temperatura dată. Se vor compara rezultatele experimentale obţinute cu valorile admise.

ÎNTREBĂRI

1. Se vor discuta limitările acestui procedeu. Cum sînt influenţate rezultatele de presiunea vaporilor de mercur?

2. Care presiune de vapori este mai mare la o anumită temperatură, a apei sau a benzenului? Se va discuta în lumina structurii moleculare şi a naturii fazei lichide.

3. Se va defini noţiunea de „punct de fierbere". Se va deduce care are punctul de fierbere mai ridicat, apa sau benzenul? Se vor face discuţii.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda II. Presiunea de vapori ca o funcție a temperaturii

Aparatul prezentat în figura 2-2 este folosit în mod satisfăcător pentru determinarea presiunii de vapori a apei într-un anumit interval de temperatură. Utilizînd un astfel de aparat de vid, trebuie avut grijă ca toate îmbinările și robinetele să fie gresate adecvat și robinetele să se răsucească lent.

Se va examina aparatul și se va deduce ce se poate întîmpla cu mercurul din manometru în fiecare din următoarele cazuri:

1. Bulbul *A* nu este la locul său, robinetul *B* este închis și robinetul *C* deschis. Robinetul *E* este deschis spre claviatura de vid.

2. Bulbul *A* este la locul său, robinetele *B*, *C* și *E* sînt deschise spre claviatura de vid. Robinetele *B* și *E* se închid apoi și aparatul se deconectează din punctul de îmbinare *D*.

Trebuie să se asigure că nici situația din (1) și nici situația din (2) nu sînt în realitate așa!

Se pune o mică cantitate de apă în brațul lateral al bulbului *A* și aparatul se atașează la sistemul de vid cu robinetul *E* închis spre claviatură.

Apa din brațul lateral în gheață prin imersarea bulbului *A* într-o baie cu gheață pisată și uscată. Drept baie de gheață poate servi un pahar de 100 ml. Apoi robinetele *B*, *C* și *E* se deschid spre claviatura de vid și aparatul se videază cu ajutorul unei pompe. Această pompă trebuie să poată realiza un vid pînă la o presiune de 1 mm Hg. Cînd presiunea din aparat a scăzut se închide robinetul *E* și se verifică prezența scăpărilor.

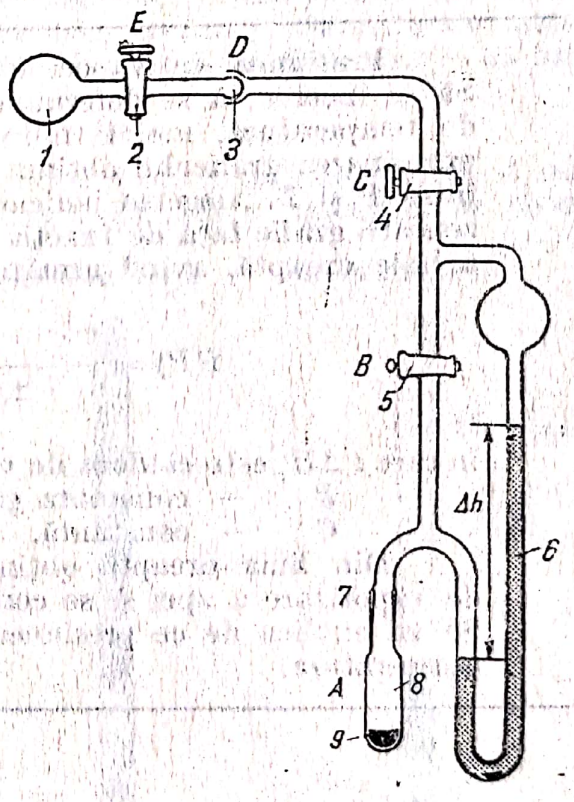


Fig. 2-2. Aparat pentru măsurarea presiunii de vapori:

1 — claviatură de vid; *2* — robinet (*E*); *3* — îmbinarea bilă și mufă (*D*); *4* — robinet (*C*); *5* — robinet (*B*); *6* — manometru cu mercur; *7* — îmbinarea de sticle cu șlif; *8* — bulb (*A*); *9* — apă.

Ce se va întîmpla dacă există scăpări? Este acest test concludent?

Scanned with OKEN Scanner

Dacă nu există scăpări aparente, se închide robinetul B, se redeschide robinetul E şi se îndepărtează baia de gheaţă uscată. Se înlocuieşte baia de gheaţă uscată cu o baie de apă la temperatura camerei. Pentru această operaţie, un pahar de 600 ml este suficient; nivelul băii de apă trebuie să ajungă chiar la robinetul B.

Apa din bulb se va evapora şi presiunea de vapori din braţul închis al manometrului va ajunge la valoarea de echilibru. Se aşteaptă 10 min să se stabilească echilibrul în raport cu temperatura.

Din diferenţa dintre nivelul mercurului din cele două braţe ale manometrului (Δh, mm Hg) se determină presiunea de vapori a apei. Se măsoară şi se înregistrează temperatura băii de apă.

Se determină apoi presiunea de vapori a apei la încă patru alte temperaturi (35, 45, 55, 65°C), folosindu-se o baie de apă la temperaturi adecvate. Nivelul băii de apă trebuie să ajungă în orice caz exact pînă la robinetul B.

Cînd s-au făcut toate măsurătorile, se pune baia rece în jurul bulbului A şi se scoate cu pompa excesul de apă deschizînd robinetele B, C şi E. Cînd sistemul este la presiune joasă, se închid robinetele C şi E, se deconectează aparatul la îmbinarea D şi apoi, încet se deschide robinetul C. La sfîrşit se îndepărtează bulbul A.

Presiunea de vapori a lichidului depinde de temperatură. Să se încerce să se determine această dependenţă a presiunii faţă de temperatură, mai întîi reprezentînd grafic P faţă de T. Din examinarea graficului obţinut se va găsi care sînt relaţiile posibile între P şi T. Alegerea judicioasă a funcţiei presiunii $f(P)$ şi reprezentată grafic faţă de funcţia de temperatură $f(T)$ va da eventual o linie dreaptă, avînd următoarea ecuaţie:

$$f(P) = -\frac{\Delta H_v}{2{,}303\,R} f(T) + C$$

în care: ΔH_v este căldura de vaporizare pe mol de lichid;
R — constanta gazelor (1,987 cal/mol. °C);
C — constantă.

Din linia dreaptă obţinută pe grafic se calculează căldura de vaporizare a apei şi se compară cu valorile citate în literatură. Se va explica de ce presiunea de vapori a unui lichid variază cu temperatura.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 3

MASA ATOMICĂ A MAGNEZIULUI METALIC

Masa atomică a unui element este masa atomului acelui element luată în raport cu masa unui atom „standard" căruia i s-a atribuit o masă arbitrară. Standardul pentru masele atomice a fost schimbat de mai multe ori, însă cel mai recent (şi, să sperăm), cel din urmă standard asupra căruia s-a căzut de acord este exact 12 unităţi pentru 1 atom al celui mai abundent izotop de carbon ($^{12}_{6}C$); unitatea de masă atomică (amu) este a douăsprezecea parte (1/12) din masa acestui atom.

Masa atomică a magneziului se poate determina pe mai multe căi, una dintre ele constînd în dizolvarea unei cantităţi cîntărite de metal într-un exces de acid clorhidric diluat. Magneziul intră în soluţie ca ioni de Mg^{2+} (aq):

$$Mg(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Dacă masa atomică a hidrogenului (sau masa moleculară a lui) este considerată cunoscută, atunci masa atomică a metalului se poate calcula fie (1) determinînd numărul de moli de acid consumat de o masă cunoscută de magneziu, fie (2) determinînd numărul de moli de hidrogen gazos produs de o masă cunoscută de magneziu. În această experienţă se va folosi cea de-a doua metodă.

MODUL DE LUCRU

Experienţa trebuie făcută în dublu exemplar. Aparatul constă dintr-un pahar de 600 ml şi o biuretă de gaze de 50 ml (fig. 3-1).

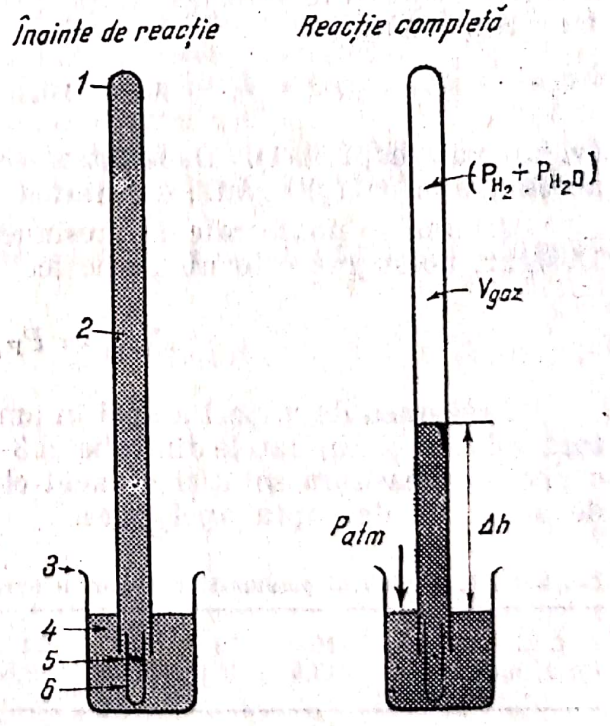


Fig. 3-1. Reacţia magneziului cu acid şi colectarea hidrogenului gazos:
1 — nu s-a captat aer; *2* — biuretă de 50 ml; *3* — pahar de 600 ml; *4* — acid clorhidric; *5* — fîşie de magneziu; *6* — eprubetă de 76 mm.

Scanned with OKEN Scanner

Se amestecă 450 ml de apă distilată şi 50 ml de soluţie HCl 3 M într-un pahar de 600 ml. Biureta de gaze se umple cu soluţie, se închide cu degetul capătul deschis şi se întoarce biureta în soluţia care a rămas în pahar. Se fixează biureta vertical cu capătul imersat chiar sub suprafaţă. Trebuie să se lucreze cu atenţie ca bulele de aer să nu intre în biureta de gaze.

Se curăţă o bandă de Mg de 3,75 pînă la 5 cm dintr-o fîşie lată de 0,3 cm frecînd cu o pînză abrazivă pînă cînd metalul străluceşte şi nu mai prezintă pete negre pe suprafaţă. Metalul curăţat se usucă cu o pînză sau cu o hîrtie de filtru şi apoi se cîntăreşte, cu o precizie de 0,1 mg, fără a-l atinge cu mîna. *Greutatea trebuie să fie de 25—35 mg* (de ce?). Se îndoaie metalul de două sau de trei ori, reducîndu-l la o masă compactă şi se presează într-o eprubetă de 7,5 cm. Trebuie să adere bine de pereţi. Această eprubetă se umple cu apă distilată, apoi se introduce cu capătul de sus în partea inferioară a biuretei de gaze şi se coboară biureta de gaze astfel încît să prindă eprubeta. Acidul va difuza în eprubetă şi va reacţiona cu metalul. Hidrogenul degajat se va colecta în biureta de gaze şi va dizloca acidul diluat. După ce a reacţionat tot magneziul se măsoară volumul (V, ml) gazului şi temperatura soluţiei în pahar. Se poate presupune că temperatura gazului în biuretă (T, °K) este aceeaşi cu a soluţiei. Se măsoară de asemenea diferenţa de înălţime (Δh, mm) dintre nivelele soluţiei în biuretă şi în pahar şi se notează presiunea atmosferică (P_{atm}, mm Hg).

Presiunea totală a gazului prins în biuretă va diferi de presiunea atmosferică prin presiunea hidrostatică exercitată pe diferenţa dintre nivelele lichidelor în biuretă şi în pahar. Această presiune hidrostatică a fost măsurată în mm de soluţie (Δh); ea se poate exprima imediat în mm Hg, deoarece:

$$P = \rho_{sol} \cdot g \cdot h_{sol} = \rho_{Hg} \cdot g \cdot h_{Hg}$$

(v. anexa; cap. A-1). Densitatea soluţiei se poate considera egală cu aceea a apei la 1,00 g/ml; densitatea mercurului este de 13,6 g/ml.

Acuma se poate calcula presiunea totală a gazului prins în biuretă. Desigur, acest gaz este un „amestec" de hidrogen şi vapori de H_2O şi:

$$P_{total} = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

Presiunea de vapori a apei în amestec se poate calcula din temperatura soluţiei şi din datele din tabelul 3-1, admiţînd că presiunea de vapori a apei de deasupra soluţiei de acid clorhidric diluat nu diferă apreciabil de aceea de deasupra apei pure.

Tabelul 3-1. Echilibrul presiunii de vapori a apei

t, °C	16	18	20	22	24	26	28	30
P_{H_2O}, mm Hg	13,6	15,5	17,5	19,8	22,4	25,2	28,3	31,8

Scanned with OKEN Scanner

Să se calculeze presiunea gazului H_2 prins în biuretă.

Din valorile lui P_{H_2}, V şi T să se calculeze numărul de moli de H_2, folosind relaţia pentru gazele ideale (v. capitolul A-2 din anexă):

$$PV = nRT$$

Din stoechiometria reacţiei şi din numărul de moli de H_2 degajaţi, se calculează numărul de moli de Mg din probă.

Din greutatea probei, se determină apoi greutatea unui atom-gram de Mg metalic.

Se calculează două valori pentru masa atomică a Mg, cîte una din fiecare experienţă. Se determină abaterea procentuală a celor două valori de la valoarea medie şi se comentează precizia (în lumina surselor de abateri posibile) celor două rezultate. Se compară rezultatele obţinute cu masa atomică acceptată în literatură pentru Mg şi se discută precizia metodei. Cum ar putea această metodă experimentală, specială, să fie îmbunătăţită ca să dea rezultate mai precise?

ÎNTREBĂRI

1. O schimbare în concentraţia acidului clorhidric ar putea afecta rezultatul? Discuţii.

2. Valoarea curent acceptată pentru masa atomică a carbonului este 12,0111. Această valoare s-a determinat printr-o experienţă de spectrometrie de masă. Să se discute natura acestei experienţe.

3. Este posibil să se determine masa atomică a argintului folosind procedeul experimental descris aici? Să se explice.

4. Dacă s-ar folosi acid sulfuric în loc de acid clorhidric în această experienţă s-ar schimba volumul de gaz degajat? Dar dacă s-ar folosi acid azotic, s-ar schimba? Discuţii.

5. Să se sugereze altă cale prin care să se determine masa atomică a magneziului.

Scanned with OKEN Scanner

EXACTITATE ȘI PRECIZIE

Eroarea de măsurare este diferența dintre valoarea observată sau măsurată și valoarea reală a cantității măsurate. Este evident că eroarea nu se poate stabili dacă nu se cunoaște valoarea reală. Cînd valoarea reală se stabilește prin măsurare, ar părea imposibil să se găsească eroarea asociată cu orice măsurătoare, și acest lucru este adevărat în strictul sens al termenului. Practic, totuși, această dificultate nu este de nedepășit. Așanumita valoare reală se calculează de obicei utilizînd analiza statistică a unor date experimentale obținute cu foarte mare atenție; de aceea se poate stabili cu un mare grad de probabilitate că valoarea reală se află în cadrul unui număr mic de valori. Astfel, se poate obține o aproximare foarte bună pentru adevărata valoare și aceasta devine un etalon cu care se compară alte măsurători.

Eroarea unei măsurări este o apreciere a preciziei măsurărilor. De obicei, erorile se exprimă în valori relative în raport cu valoarea reală; astfel, eroarea relativă este proporția între eroarea absolută și valoarea reală. Eroarea relativă se exprimă adesea în procente.

În asemenea cazuri, cînd valoarea reală a unei cantități nu se cunoaște cu un oarecare grad de exactitate, este necesar să se exprime precizia rezultatului într-un fel în care cunoașterea erorii absolute nu este cuprinsă. Acest lucru se poate face obținîndu-se media unui număr de măsurări și găsind diferența între valoarea unei măsurări date și valoarea medie. Această diferență se numește *abatere* și se poate exprima ca valoare relativă în raport cu valoarea medie. Mărimea abaterilor unei serii de măsurări este o măsură a preciziei pentru măsurătoare. Astfel, precizia unei singure măsurări este raportul dintre abatere și medie.

Se vede, deci, că exactitatea exprimă *corectitudinea* măsurării și precizia denotă *reproductibilitatea* măsurării. Exactitatea fără precizie este imposibilă, însă precizia nu implică exactitatea.

Tipuri de erori

Erori determinate. Acest tip de eroare este sau evitabilă în întregime sau are o mărime care se poate determina exact. Sînt posibile două tipuri de erori determinate: eroarea *constant determinată* care reține aceeași

Scanned with OKEN Scanner

valoare în condiţii variabile şi rămîne constantă de la o măsurătoare la alta, şi eroarea *sistematică* ce variază ca mărime şi chiar şi ca semn în condiţii variabile. Dacă legea care dirijează acest din urmă tip de eroare este cunoscută, atunci valoarea sa se poate determina în condiţii diferite; de exemplu, erorile datorită dilatării din cauza temperaturii a sticlăriei volumetrice.

Următoarele exemple de erori determinate se referă la experienţa specială de determinare a masei atomice a magneziului:

1. *Erori care depind de aparat şi de substanţele chimice*

a) Prezenţa unei impurităţi aflate în magneziul metalic, va determina o eroare (pozitivă sau negativă) în funcţie de tipul şi de cantitatea de impurităţi prezente.

b) Folosirea unei biurete de gaze necalibrată sau impropriu calibrată poate duce la o eroare; calibrarea aparatului nu întotdeauna este corectă.

2. *Erori operative.* Mărimea acestor erori depinde de operator. Cu creşterea îndemînării, mărimea şi frecvenţa acestor erori vor descreşte. De exemplu, pierderea de hidrogen gazos în atmosferă ar reprezenta una din erorile operative; tot gazul trebuie prins în biuretă pentru ca experienţa să fie concludentă.

3. *Erori personale.* Şi aici se disting două tipuri de erori:

a) O eroare datorită lipsei de îndemînare a unei persoane ca să execute cu precizie anumite observaţii. Operatorul are foarte puţine posibilităţi de control a acestor erori. Este greu de conceput o eroare serioasă de acest fel în cazul acestei experienţe speciale (cu condiţia ca operatorul să aibă vederea slabă; chiar şi operatorii cu vederea bună greşesc la citirea unui număr). Totuşi un exemplu potrivit dintr-o altă experienţă este imposibilitatea unei persoane de a face distincţie între anumite nuanţe de culori; pentru aceşti oameni titrările cu indicatori sînt dificile. Comparaţia rezultatelor faţă de un etalon ar putea indica mărimea abaterilor.

b) Prejudicii. Aceasta este o eroare care se datoreşte defectelor fizice ale unei persoane. Biureta de gaze este divizată din 0,1 în 0,1 ml; cînd se citeşte cu aproximaţie de 0,01 ml operatorul pare să evalueze citirea care este mai apropiată de o măsurătoare anterioară. Este mai bine să se facă citirea fără a şti dinainte care ar trebui să fie rezultatul. Se va ţine seama că observarea exactă şi corectă este baza ştiinţei experimentale.

4. *Erorile de metodă.* Erorile de metodă derivă din proprietăţile sistemului studiat. În timp ce erorile menţionate anterior se reduc introducînd îmbunătăţiri în metodele de analiză, erorile de metodă rămîn aceleaşi chiar dacă experienţa se schimbă. De exemplu, solubilitatea finită a hidrogenului gazos în soluţia acidă este o astfel de eroare; ea duce la rezultate foarte mari pentru masa atomică a metalului.

Numărul de erori ale metodei este mare şi operatorul poate influenţa foarte puţin. Pentru a contrabalansa aceste erori, trebuie făcute cercetări intense ca să se descopere natura reală a experienţei ce trebuie realizată.

Erori nedeterminate. Acest tip de erori par să nu asculte de nici o lege. Aceste erori îşi au rădăcina în abilitatea limitată a lucrătorului să

Scanned with OKEN Scanner

dirijeze condiţiile experimentale sau să facă compensaţii pentru schimbările condiţiilor externe. Observatorul poate nici să nu sesizeze prezenţa anumitor factori care influenţează această exactitate experimentală.

Dacă un operator execută o serie de măsurări şi încearcă să facă totul în aceleaşi condiţii va găsi că întotdeauna există dispersii în rezultate. Folosind calculul probabilităţilor, se poate determina rezultatul cel mai probabil al unei serii de măsurători admiţînd că această „dispersie" este de natură statistică.

Scanned with OKEN Scanner

ANALIZA STATISTICĂ A DATELOR

Cele mai multe formulări de probabilitate se bazează pe presupunerea că, dacă se efectuează un număr mare de măsurători, rezultatele individuale se vor dispersa în jurul unei medii, de acord cu *legea specială a erorilor.* O astfel de lege a erorilor a fost găsită cu ajutorul curbei de distribuţie normală.

Curba de distribuţie normală este o curbă simetrică în formă de clopot, definită complet de doi parametri : media μ şi abaterea standard σ. O altă curbă de distribuţie asemănătoare este distribuţia t sau distribuţia t a lui *Student,* [1] de asemenea o curbă simetrică în formă de clopot, care este definită de numărul de grade de libertate f. Cînd $f \to \infty$, distribuţia t se apropie de distribuţia normală.

Curba de distribuţie normală este ilustrată în fig. 2; $f(x)$ este frecvenţa evenimentului unei valori X dată de rezultat. Abaterea standard este distanţa pe axa X de la medie pînă la punctul de inflexiune pe curbă. Liniile verticale sînt trasate la intervalele de 1σ. Intervalul $\mu \pm \sigma$ cuprinde 68,2% din rezultate, adică 68,2% din suprafaţa de sub curba normală cade între $X = +\sigma$ şi $X = -\sigma$. Intervalul $\mu \pm 2\sigma$ cuprinde 95,5% din rezultate.

Dacă rezultatele urmează distribuţia normală cu o abatere standard cunoscută, *limitele de încredere* pot fi atribuite unui singur rezultat individual. De obicei, 95% este un nivel de încredere acceptat, şi este echivalentul intervalului $\mu \pm 1{,}96\,\sigma$. Astfel există 95% siguranţă că un singur rezultat ar cădea în cadrul limitei de $1{,}96\ \sigma$ faţă de medie.

MODUL DE LUCRU

Rezultatele experimentale individuale obţinute pentru masa atomică a magneziului metalic se vor prezenta sub formă de tabel. Valoarea acceptată pentru masa atomică a magneziului este de 24,32 (μ_0).

1. Să se reprezinte grafic o histogramă a valorilor obţinute pentru a arăta *distribuţia* rezultatelor, adică să se reprezinte grafic *numărul* de rezultate care cad în intervalul special faţă de intervalul rezultatelor.

[1] Brown, G. H., Sallee, S. M. Quantitative Chemistry, Prentice-Hall Inc., 1963.

Scanned with OKEN Scanner

Se vor utiliza intervale de 0,20 din unitatea de masă atomică pentru reprezentarea grafică a distribuției; se va începe cu rezultatele din intervalul 24,15 — 24,34. Forma graficului este arătată în fig. 3.

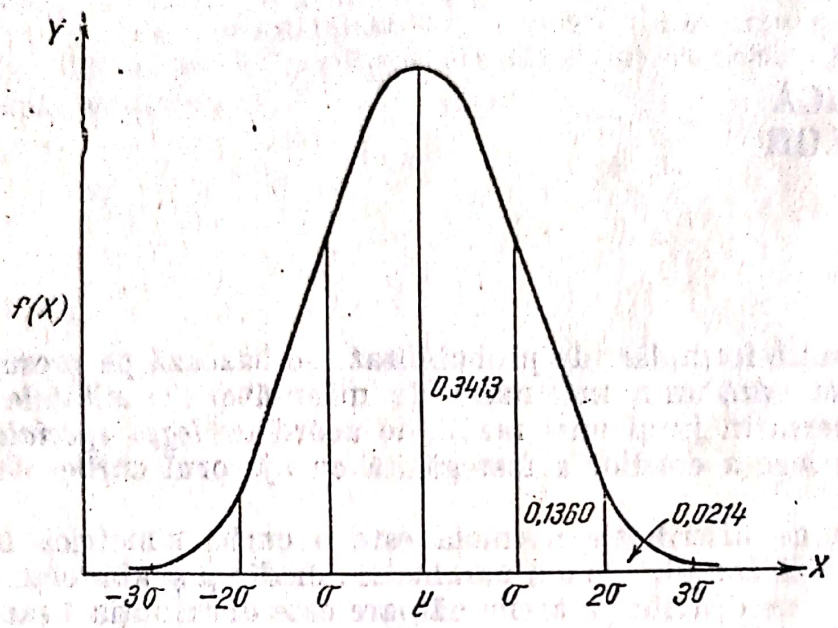


Fig. 2. Curba de distribuție normală.

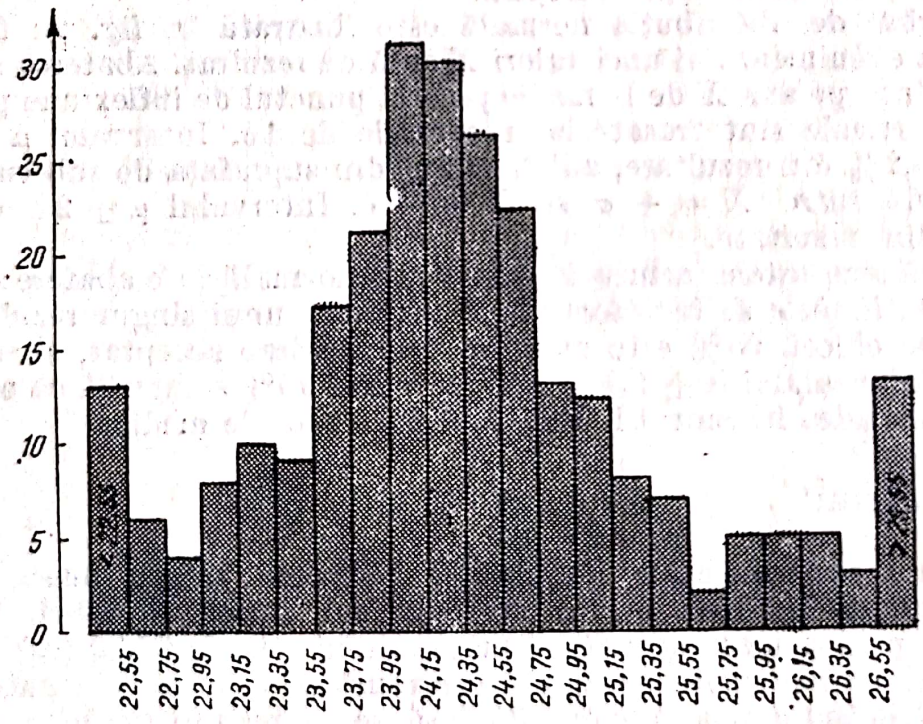


Fig. 3. Masa atomică a magneziului metalic (rezultatele tipice obținute în clasă la experiența 3):

ordonata — numărul de rezultate; abscisa — intervalul rezultatelor.

Scanned with OKEN Scanner

2. Să se calculeze *valoarea medie* a tuturor acestor rezultate:

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n}$$

în care X_i este valoarea celei de al i-lea rezultat şi n este numărul total de rezultate obţinute. Care este rezultatul comparaţiei între medie şi valoarea acceptată în literatură?

3. Să se calculeze *valoarea dispersiei* S_X^2 a n rezultate. Aceasta este media pătratelor abaterilor rezultatelor de la valoarea lor medie iar expresia matematică este:

$$S_X^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2}{n-1}$$

Numitorul este $(n-1)$ deoarece este numărul de rezultate „independente" sau grade de libertate f. Deoarece în calcul se utilizează media, un grad de libertate se pierde.

4. Rădăcina pătrată a dispersiei evaluate este S_X. Aceasta este *evaluarea optimă a abaterii standard* a rezultatelor:

$$S_X = \sqrt{S_X^2} = \text{evaluarea pentru } \sigma .$$

5. Pentru a testa prezenţa unei erori sistematice sau a unei abateri în experienţă se calculează *variabila aleatoare t*, definită ca:

$$t = \frac{(\overline{X} - \mu_0)\sqrt{n}}{S_X}$$

Pentru a justifica statistic încrederea de 95% că rezultatul mediu nu diferă semnificativ de rezultatul real, $|t|$ trebuie să fie mai mic decît valoarea care depinde de numărul de rezultate. Următoarele valori ale lui t sînt la nivelul de încredere de 95% pentru diverşi n:

n	10	15	20	25	30	∞
t	2,26	2,14	2,09	2,06	2,05	1,96

Dacă valoarea absolută a lui t este mai mică decît valoarea din tabel se poate accepta ipoteza că variabila t aparţine neapărat distribuţiei t cu media zero. Cu $t = 0$, $\overline{X}$ se poate considera ca fiind o măsură exactă pentru μ_0. La fel, dacă t este mai mare decît valoarea din tabel, atunci t aparţine unei distribuţii cu media diferită de zero, şi $\overline{X}$ nu poate fi considerat drept o măsură exactă a lui μ_0.

Dacă valoarea lui t indică o eroare sistematică semnificativă în rezultate, să se discute sursele posibile ale acestei erori în metoda experimentală.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 4

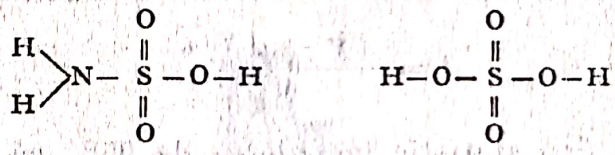
VOLUMUL MOLAR AL AZOTULUI GAZOS

În această experienţă, o cantitate cunoscută de azot gazos se formează din reacţia unei cantităţi cunoscute de azotit de sodiu dizolvat cu un exces de acid sulfamic. Reacţia este cantitativă, de acord cu ecuaţia:

$$HNO_2\,(aq) + NH_2SO_3^-\,(aq) \rightarrow N_2(g) + HSO_4^-\,(aq) + H_2O$$

Azotul gazos se poate colecta în condiţii de temperatură şi presiune cunoscute, şi să i se determine volumul. Din cantitatea de azotit de sodiu luat şi din stoechiometria reacţiei poate fi determinat numărul de moli de azot şi calculat volumul său molar.

Acidul sulfamic se poate considera că este un derivat al acidului sulfuric în care grupa amino (NH_2) înlocuieşte grupa hidroxil (—OH):



acid sulfamic

acid sulfuric

Acidul sulfamic este un acid moderat ca tărie şi, dacă soluţia nu este foarte acidă, există în soluţia apoasă predominînd ca anion sulfamat, $NH_2SO_3^-$, cu hidrogenul hidroxilic ionizat. Pe de altă parte, acidul azotos este un acid relativ slab. În soluţie acidă azotitul din azotitul de sodiu dizolvat este prezent în cantitate mare ca acid azotos nedisociat, HNO_2. Reacţia dintre acidul azotos şi ionul sulfamat este rapidă şi completă în soluţie **acidă.**

MODUL DE LUCRU

Aparatul este reprezentat în fig. 4-1. Vasul de reacţie este un balon mic cu braţ lateral, cu o capacitate de 20 ml. Balonul este închis cu un capac. Pentru amestecarea reactanţilor se utilizează un agitator magnetic şi o mică vergea de amestecare. Azotul gazos care se degajă se colectează într-o biuretă de 50 ml.

Scanned with OKEN Scanner

Se conectează biureta de gaze şi tubul de nivel cu un tub de cauciuc prevăzut în acest scop. Cu biureta de gaze şi cu tubul de nivel aşezate la aceeaşi înălţime, se introduce apa distilată în tubul de nivel pînă cînd nivelul apei este aproximativ la jumătatea distanţei dintre cele două tuburi. Apoi se ridică tubul de nivel astfel încît biureta de gaze să fie

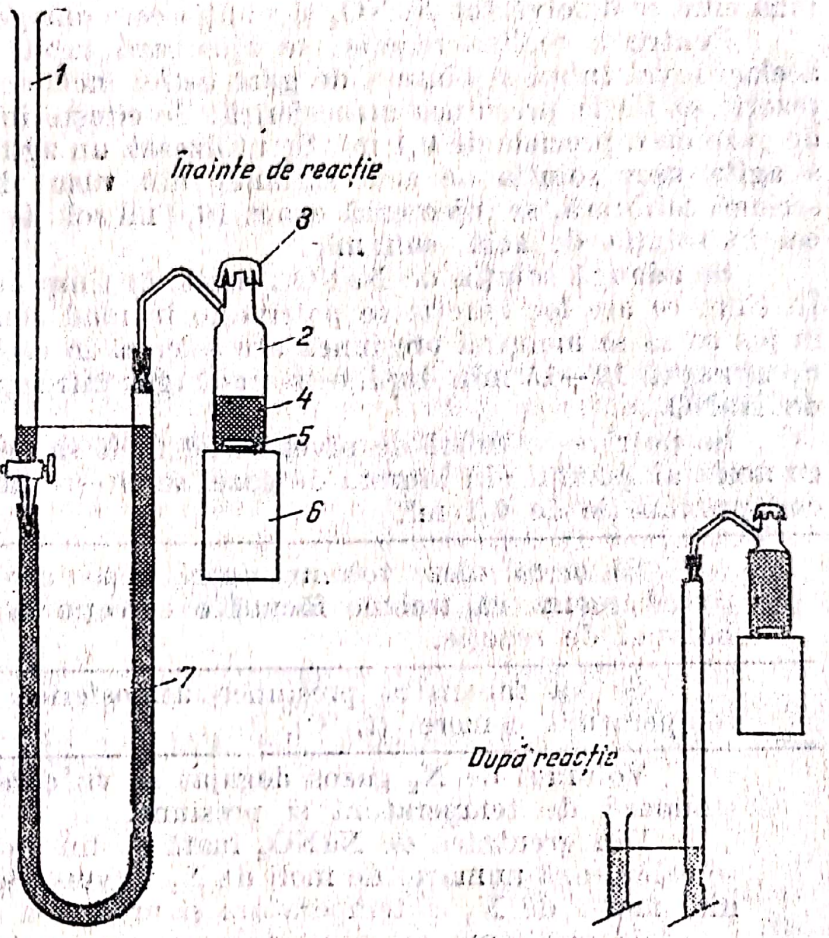


Fig. 4-1. Aparatul pentru colectarea gazului: *1* — tub de nivel; *2* — vas de reacţie; *3* — căpăcel; *4* — soluţie de acid sulfamic; *5* — vergea de amestecare; *6* — agitator magnetic; *7* — biuretă de 50 ml.

aproape umplută cu apă; nivelul de apă din tubul de nivel trebuie să fie astfel încît să nu se reverse atunci cînd are loc reacţia şi cînd apa este deplasată din biureta de gaze. Se conectează vasul de reacţie cu biureta de gaze, conectare care trebuie să fie etanşă faţă de gaze.

Se cîntăresc pe o balanţă aproximativ 0,5 g acid sulfamic pur. Acidul se trece într-un pahar curat de 30 ml şi se dizolvă în exact 10 ml apă distilată (*nu mai mult*). Se adaugă soluţie de acid sulfamic în vasul de reacţie şi se închide vasul cu un căpăcel moale etanş.

Se cîntăreşte exact, cu o precizie de 0,1 mg, un pahar curat şi *uscat* de 30 ml. Se pun în pahar 0,20 — 0,25 g $NaNO_2$ pur [1]) uscat în prealabil la 100°C şi se recîntăreşte $NaNO_2$, care trebuie să fie între 0,20 şi 0,25 g. De ce?

[1]) Este greu de obţinut $NaNO_2$ de 100% puritate. Se va stabili care este puritatea probei utilizate.

Se dizolvă cantitatea de $NaNO_2$ cîntărită, în *exact* 20,0 ml apă distilată. Această apă se măsoară folosind o seringă calibrată de 10 ml. Aceeaşi seringă se va utiliza şi pentru injectarea soluţiei de $NaNO_2$ în vasul de reacţie. Pentru agitarea soluţiei de $NaNO_2$ se va utiliza o vergea de agitare curată şi uscată. Se agită fără a se pierde nici un pic de soluţie, pînă cînd se dizolvă tot $NaNO_2$ şi soluţia este omogenizată.

Pentru a realiza reacţia, se ajustează tubul de nivel aducînd la acelaşi nivel tubul şi biureta de gaze astfel încît aerul prins în vasul de reacţie să fie la presiunea atmosferică. Se citeşte indicaţia de pe biureta de gaze cu o precizie de 0,1 ml. Se utilizează un agitator magnetic pentru a agita uşor soluţia de acid sulfamic din vasul de reacţie. Apoi cu o seringă calibrată, se injectează exact 10,0 ml soluţie de $NaNO_2$ prin căpăcel în soluţia de acid sulfamic.

Se adaugă soluţia de $NaNO_2$, încet, în timp de aproximativ 5 min. În timp ce are loc reacţia se potriveşte în mod continuu tubul de nivel în jos ca să se menţină presiunea atmosferică în cadrul întregului sistem. Se aşteaptă 10—15 min după ce s-a adăugat întreaga cantitate de soluţie de $NaNO_2$.

Se potriveşte tubul de nivel astfel încît să se egaleze nivelul apei cu acela al gazului din biureta de gaze, se citeşte indicaţia de pe biuretă cu aproximaţie de 0,1 ml.

Să se calculeze volumul de N_2 gazos care s-a degajat (V, ml) ţinînd seama că trebuie făcută o corecţie la soluţia adăugată în balonul de reacţie.

Se va înregistra presiunea atmosferică (P_{atm}, mm Hg) şi temperatura camerei (t, °C).

Volumul de N_2 gazos degajat se va corecta pentru condiţiile standard de temperatură şi presiune.

Din greutatea de $NaNO_2$ luată şi din stoechiometria reacţiei, se calculează numărul de moli de N_2 produs. Se va determina volumul molar de N_2 la temperatura şi presiunea standard.

Se vor compara rezultatele experimentale cu valoarea acceptată în literatură pentru volumul molar al unui gaz.

Ce surse de erori prezintă experienţa?

ÎNTREBĂRI

1. 100 mg de $NaNO_2$ impur produc 22,4 ml de N_2 gazos (măsurat la temperatura şi presiunea standard) atunci cînd reacţionează cu un exces de acid sulfamic. Care este puritatea probei?

2. O probă de 50 ml de amestec de hidrogen şi oxigen a fost închisă într-o biuretă de gaze la 18°C şi la presiune atmosferică. S-a trecut o scînteie prin probă şi a rezultat apă. Gazul pur rezultat a avut un volum de 10 ml la 18°C şi la presiunea atmosferică. Care a fost procentul de moli de hidrogen din amestecul iniţial, dacă (a) gazul rezidual după scînteie a fost hidrogen; (b) dacă gazul rezidual a fost oxigen?

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 5

DETERMINAREA MASEI MOLECULARE A UNUI COMPUS ORGANIC VOLATIL

Masa moleculară a unui gaz se poate determina uşor din masa unui volum cunoscut de gaz la o anumită temperatură şi presiune. Numărul de moli de gaz se calculează din legea gazelor ideale $PV = nRT$; în acest caz, se poate calcula masa *unui* mol, adică masa unei molecule gram. Această metodă (a lui Dumas) se poate aplica şi în cazul unui lichid volatil, încălzindu-l peste temperatura sa de fierbere şi prinzînd un volum cunoscut de vapori la o temperatură şi presiune date, apoi condensînd vaporii şi determinînd masa lichidului rezultat care a ocupat volumul dat, sub formă de vapori.

În această experienţă se vor determina masele moleculare ale mai multor compuşi organici volatili. Se poate aplica o analiză statistică la rezultatele obţinute pentru a ne asigura dacă metoda experimentală a dat sau nu rezultate acceptabile.

MODUL DE LUCRU

Se cîntăreşte exact, cu o precizie de 0,1 g un balon Erlenmeyer curat şi uscat de 125 ml împreună cu o bucată de foaie de aluminiu de 5 × 5 cm şi o sîrmă de cupru de 15 cm lungime.

Se trece proba de compus organic volatil în balon cu ajutorul unei seringi. Mărimea probei va depinde de compus; se va da mărimea probei. Se va nota numărul probei respective.

Foaia de aluminiu se aşază pe gura balonului şi se apasă cu atenţie astfel încît să formeze o închidere suficient de etanşă deasupra şi în jurul vîrfului balonului. Trebuie avut grijă ca foaia de aluminiu să nu se rupă sau să se perforeze în timpul efectuării experienţei. Se strînge cu sîrmă partea de sus a gîtului balonului prin răsucirea capetelor, astfel încît foaia să rămînă nemişcată (fig. 5-1). Se aşază a doua bucată de foaie (de 7,5 × 7,5 cm^2) peste prima şi se menţine cu ajutorul unei benzi de cauciuc.

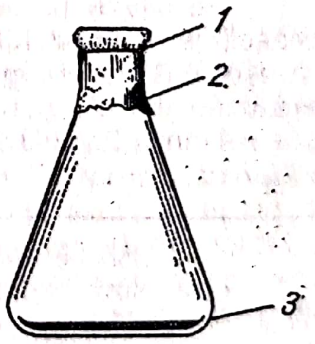


Fig. 5-1. Balonul de reacţie pentru determinarea masei moleculare: *1* – sîrmă de cupru; *2* – foaie de aluminiu (prima acoperire); *3* – compusul volatil.

Se aşază cum se arată în fig. 5-2. Se adaugă într-un pahar de 800 ml aproximativ 200 ml apă distilată şi patru sau cinci bobiţe pentru fierbere. Se aşază balonul de 125 ml şi conţinutul său într-un pahar şi se acoperă cu o sticlă de ceas. Se încălzeşte uşor ca apa să fiarbă după 10—15 min. Cînd fierberea începe, se micşorează flacăra şi se continuă

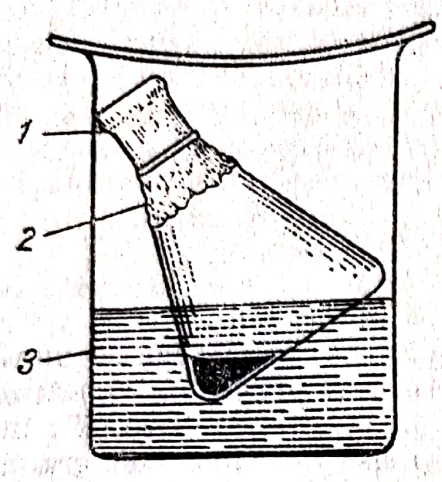


Fig. 5.2. Balonul de reacţie: se acoperă cu două foi de aluminiu:
1 — bandă de cauciuc; *2* — foaie de aluminiu (a doua acoperire); *3* — baia de apă în fierbere.

fierberea foarte încet pînă cînd nu rămîne nici o urmă de lichid în balonul Erlenmeyer, apoi se continuă fierberea încă 5 min.

Este acoperirea de aluminiu o acoperire etanşă pentru aer? Care este presiunea în interiorul balonului Erlenmeyer?

Se notează temperatura apei care fierbe, se stinge repede becul şi se îndepărtează balonul de pe apă. Se usucă exteriorul balonului cu un şervet curat şi se îndepărtează foaia exterioară. Se îndepărtează orice umezeală de pe foaia interioară cu o bucată de hîrtie de filtru. Dacă experienţa a reuşit, trebuie să condenseze o cantitate mică de lichid în interiorul balonului, cînd acesta se răceşte.

Se aşază balonul cu foaia interioară şi cu sîrma intactă, să se răcească pe o suprafaţă curată şi uscată. După aproximativ 15 min se cîntăreşte balonul acoperit împreună cu conţinutul său. Se notează presiunea atmosferică (P_{atm}, mm Hg) şi la sfîrşit se determină volumul balonului (V, ml) umplîndu-l pînă la gură cu apă şi vărsînd apa fără pierderi într-un cilindru gradat.

Să se calculeze masa moleculară a compusului cu atîtea cifre cîte sînt semnificative.

Rezultatele obţinute pentru fiecare compus necunoscut se vor trece într-un tabel pentru analiza statistică.

Scanned with OKEN Scanner

FILTRAREA

O operaţie obişnuită de laborator este separarea unui solid sau a unui precipitat dintr-o soluţie. În tehnica filtrării, lichidul se lasă să treacă printr-un strat poros care reţine corpul solid. Stratul colector este adesea o hîrtie de filtru (care se livrează cu diferite porozităţi, de la hîrtii de filtru dense, lente, pentru precipitate fine, pînă la hîrtii de filtru deschise, rapide, pentru precipitate grosiere) sau discuri poroase de sticlă sinterizată.

Filtrarea simplă

Aşezarea normală pentru o filtrare simplă este arătată în fig. 4. Hîrtia de filtru se îndoaie în patru secţiuni şi după aşezarea pe pîlnie, hîrtia se umectează cu apă distilată şi se presează uşor astfel încît să adere bine de pereţii pîlniei. Dimensiunile hîrtiei trebuie să corespundă dimensiunilor pîlniei.

Lichidul de filtrat se decantează în porţiuni mici în conul hîrtie de filtru, avîndu-se grijă să nu se piardă din lichid, şi nivelul lichidului să fie menţinut la cel puţin 0,6 cm sub marginea superioară a hîrtiei de filtru. Este necesară o vergea de sticlă de agitare pentru a dirija trecerea lichidului.

Pîlnia se aranjează în aşa fel ca vîrful piciorului său să atingă peretele vasului în care se colectează lichidul. Astfel se permite filtratului să se scurgă în lungul peretelui vasului de colectare şi se evită stropirea.

Dacă trebuie să se treacă tot solidul pe conul filtrului, se utilizează un curent de apă distilată din stropitor care să spele solidul din vas şi să-l treacă pe filtru de pe pîlnie. Tehnica de lucru este arătată în fig. 5. Precipitatul care aderă de pereţii paharului se poate desprinde utilizînd a doua baghetă de amestecare prevăzută cu un capăt învelit în cauciuc, tip „baston de poliţist". La sfîrşit, paharul se clăteşte cu două sau cu trei porţiuni mici de apă distilată.

Transferul şi operaţiile de spălare se realizează întotdeauna cu o cantitate minimă de apă de spălare. Pentru o filtrare normală a 100 ml lichid iniţial (cu precipitat) într-un pahar de 250 ml, 50 ml lichid de spălare este considerată o cantitate suficientă.

Scanned with OKEN Scanner

Uneori, pentru a diminua solubilitatea sau a preveni alte reacţii ale precipitatului, se adaugă în lichidul de spălare unele substanţe dizolvate.

Hîrtii de filtru cutate. În anumite cazuri, cînd se lucrează cu precipitate voluminoase, sau se cere o filtrare rapidă se utilizează filtre cutate,

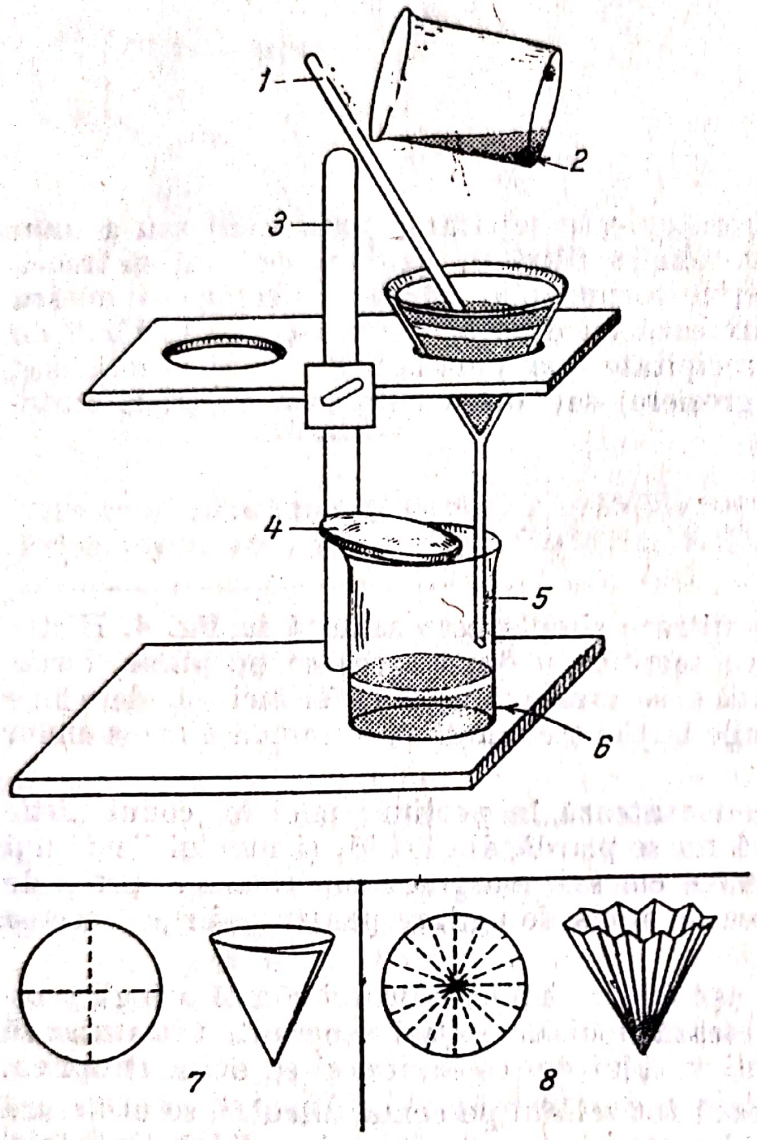


Fig. 4. Filtrare simplă:
1 — baghetă de amestecare; *2* — precipitat depus; *3* — suport pentru pîlnie; *4* — sticlă de ceas; *5* — coada pîlniei atinge peretele paharului; *6* — filtrat; *7* — hîrtie de filtru de formă conică; *8* — hîrtie de filtru cutată.

care faţă de hîrtia de filtru îndoită normal, prezintă o suprafaţă de filtrare mai mare.

Filtrare la trompă (prin vid)

O altă metodă obişnuită de filtrare utilizează vidul, în general realizat prin aspirarea apei, pentru a crea o diferenţă de presiune care forţează lichidul să treacă prin hîrtia de filtru. O pîlnie Büchner este arătată

Scanned with OKEN Scanner

în fig. 6 ; hîrtia de filtru se așază, fără a se îndoi peste o placă perforată care servește drept suport. Filtratul se colectează într-un balon cu canelură aterală.

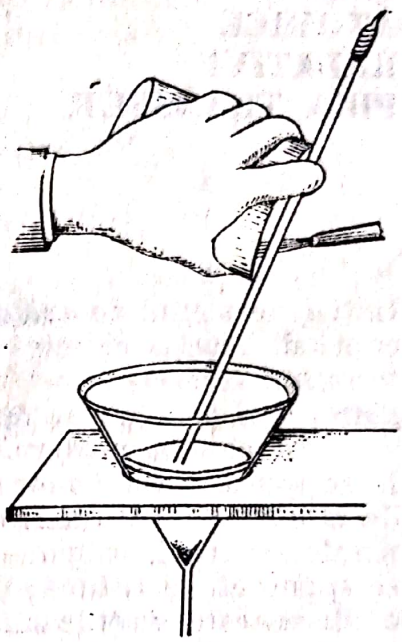


Fig. 5. Transvazarea precipitatului.

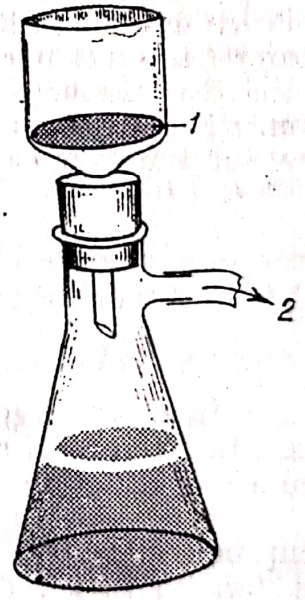


Fig. 6. Pîlnie de filtrare Büchner :
1 – hîrtie de filtru ; *2* – aspirație.

Alte pîlnii, de formă similară utilizează plăci poroase de sticlă sinterizată în loc de plasă perforată și hîrtie de filtru. Precipitatul se colectează direct pe placa de sticlă sinterizată.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 6

MASE ATOMICE RELATIVE PRIN TRANSFER

Iniţial, termenul de *oxidare* s-a utilizat pentru a se descrie un proces care cuprinde reacţia chimică a unui metal cu oxigenul pentru a forma oxidul; termenul *reducere* a fost utilizat să descrie reacţia unui oxid de metal cu hidrogenul pentru a se forma metalul şi apa.

În chimia modernă, aceşti termeni au o semnificaţie mai largă. Ei se aplică în cazul unor reacţii care se pot considera că cuprind transferul de electroni între diferite substanţe chimice. Dacă o substanţă chimică pierde electroni, se spune că se oxidează, dacă substanţa cîştigă electroni, se spune că se reduce; deoarece este o reacţie de transfer de electroni, oxidarea este întotdeauna însoţită de reducere şi se aplică termenul de *reacţie redox*.

Pentru a arăta care dintre componenţii unui sistem se oxidează şi care se reduc, ecuaţia generală pentru o reacţie redox se poate împărţi formal în două părţi sau în *semireacţii*. Semireacţia în care sînt produşi electroni cuprinde substanţele care se oxidează, iar cea în care sînt consumaţi electroni cuprinde substanţele care se reduc. Astfel, „oxidarea" calciului metalic cu oxigen este o reacţie redox:

$$2Ca(s) + O_2(g) \rightarrow 2CaO(s)$$

$$2(Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e) \quad \text{oxidare}$$

$$(O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-}) \quad \text{reducere}$$

În acest caz este clar care substanţă a cîştigat sau a pierdut electroni, însă în alte cazuri nu este chiar aşa de clar. Astfel de cazuri se studiază cu ajutorul noţiunii de *numere de oxidare* (v. Anexa, Cap. A-3).

În experienţa următoare se va studia o simplă reacţie redox, care cuprinde înlocuirea argintului dintr-o soluţie apoasă de $AgNO_3$ cu cupru metalic şi se vor determina relaţiile de greutate.

MODUL DE LUCRU

Se introduc 10 ml soluţie 1M de $AgNO_3$ într-un pahar curat de 250 ml şi se adaugă 90 ml de apă distilată (pentru măsurarea acestor volume se va folosi un cilindru gradat). Se taie o bucată de sîrmă de cupru Nr. 18

Scanned with OKEN Scanner

de 25 cm lungime. Se curăţă sîrma cu hîrtie abrazivă, se spală cu apă distilată, se usucă cu hîrtie de filtru şi se înfăşoară în jurul unei eprubete curate pentru a forma o serpentină cu un braţ de 5 cm (fig. 6-1).

Se cîntăreşte sîrma cu o precizie de 0,01 g. Se introduce serpentina de cupru în soluţia de $AgNO_3$, lăsînd braţul în afara soluţiei. Peste 30 sau 40 min, se agită lichidul cu ajutorul unei serpentine spre a scutura depunerea de argint. Între timp se ia o hîrtie de filtru uscată, se împătureşte ca pentru un filtru conic, se aşază într-o sticlă de ceas curată şi uscată, se cîntăreşte hîrtia de filtru împreună cu sticla de ceas, cu o precizie de 0,01 g.

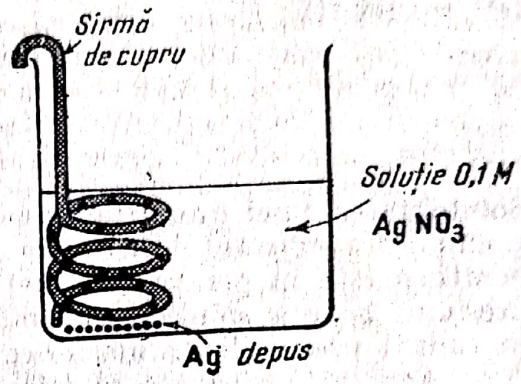


Fig. 6-1. Pahar cu serpentină.

După ce s-a scurs timpul, se spală tot argintul de pe sîrmă cu puţină apă distilată dintr-un stropitor, lăsînd toate particulele de argint în paharul de reacţie. Se pune sîrma de cupru de o parte să se usuce, sau se usucă cu grijă trecînd-o peste o flacără (la o înălţime de 30 cm deasupra flăcării).

Se filtrează soluţia pe hîrtia de filtru în prealabil cîntărită pe o sticlă de ceas.

Se adună toate particulele de argint pe filtru şi apoi se spală de trei ori cu porţiuni de cîte 25 ml apă distilată, încălzită la fierbere. După ce s-a scurs complet apa de spălare, se îndepărtează hîrtia cu grijă şi se pune cu gura în jos pe o sticlă de ceas cîntărită. Se pun sticla şi hîrtia în etuvă pentru circa 30 min sau pînă cînd hîrtia este complet uscată. Între timp se recîntăreşte serpentina de sîrmă de cupru utilizată.

Se lasă hîrtia şi sticla de ceas să se răcească la temperatura camerei şi se cîntăreşte.

Să se calculeze masa cuprului care a înlocuit o masă de un atom-gram de argint (107,9 g).

Să se compare acest rezultat cu masa atomică cunoscută a cuprului.

ÎNTREBĂRI

1. Din cunoştinţele privitoare la seria de activităţi, sugeraţi alte metale care s-ar putea utiliza în locul cuprului şi care să înlocuiască ionul argint din soluţie.

2. Într-o experienţă similară, o sîrmă de fier pierde 0,112 g şi înlocuieşte 0,432 g de argint. Să se scrie ecuaţia acestei reacţii care să fie în concordanţă cu acest rezultat.

3. Să se explice culoarea argintului înlocuit din reacţie.

4. Să se comenteze exactitatea rezultatelor obţinute ca să se vadă care sînt sursele posibile de erori.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 7

SOLUBILITĂŢI ŞI PERECHI RECIPROCE DE SĂRURI

Solubilitatea unei anumite substanţe depinde atît de natura fizică cît şi chimică a substanţei dizolvate cum şi de temperatură şi presiune. Temperatura este în general un factor important; pe de altă parte, efectul presiunii asupra solubilităţii solidelor în apă este în general neglijabil în cadrul presiunilor atmosferice obişnuite.

Această experienţă se referă la comportarea unei soluţii conţinînd pe fiecare din ionii Na^+ (aq), K^+ (aq), Cl^- (aq) şi NO_3^+ (aq). Cristalizarea dintr-o astfel de soluţie poate fi provocată de un număr de produse posibile; de exemplu NaCl, KCl, $NaNO_3$ şi KNO_3. Toate aceste săruri sînt relativ solubile în apă şi se pot cristaliza numai din soluţii concentrate.

Solubilitatea celor patru săruri în funcţie de temperatură este dată în tabelul 7-1; se vor observa comportările contrastante; de exemplu, creşterea însemnată a solubilităţii KNO_3 şi creşterea foarte mică a solubilităţii NaCl, cu temperatura.

Trasaţi pe un grafic comportarea celor patru săruri.

Arătaţi pe grafic solubilitatea, în moli de sare la 100 g apă, ca funcţie de temperatură între 0 şi 100°C.

Tabelul 7-1. Solubilitatea[1] în funcţie de temperatură

Sarea	Temperatura, °C										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$NaNO_3$	73	80	88	96	104	114	124	136	148	162	180
KNO_3	13	21	32	46	64	85	110	138	169	202	246
NaCl	36	36	36	36	37	37	37	38	38	39	40
KCl	28	31	34	37	40	43	45	48	51	54	57

[1]) Solubilităţile sînt exprimate în g sare/100 g H_2O.

Cele patru săruri sînt toate cristale ionice şi sînt complet disociate în soluţii. În soluţiile lor nu există „molecule" ci numai ioni:

$$NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+ (Aq) + Cl^- (aq)$$

$$KCl \xrightarrow{H_2O} K^+ (aq) + Cl^- (aq)$$

$$NaNO_3 \xrightarrow{H_2O} Na^+ (aq) + NO_3^- (aq)$$

$$KNO_3 \xrightarrow{H_2O} K^+ (aq) + NO_3^- (aq)$$

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăţile soluţiei depind numai de concentraţiile diferiţilor ioni prezenţi. Astfel, o soluţie care conţine 1 mol $NaNO_3$ dizolvat *şi* 1 mol KCl dizolvat într-un volum de 1 l nu diferă cu nimic faţă de o soluţie care conţine 1 mol KNO_3 dizolvat *şi* 1 mol NaCl dizolvate într-un volum de 1 l. Amîndouă sînt 1 M pentru fiecare din ionii de Na^+ (aq), K^+(aq), Cl^- (aq) şi NO_3^- (aq).

Dacă o astfel de soluţie este lăsată să se evapore lent la 100°C, numărul de ioni va rămîne constant, însă cantitatea de dizolvant va scădea; deci, soluţia se va concentra. La un anumit punct, soluţia va deveni saturată faţă de una sau mai multe din cele patru săruri; cînd evaporarea trece de acest punct va rezulta cristalizarea unei sări. Deoarece solubilitatea fiecărei sări este pînă la un punct dependentă de prezenţa celorlalte, datele simple prezentate dau posibilitatea să se spună dinainte care din cele patru săruri posibile va cristaliza prima. În acest caz, două dintre săruri sînt relativ insolubile la 100°C, deci există cea mai mare probabilitate ca din evaporarea rapidă să rezulte cristalizarea unui amestec.

Cristalizarea sării XY aşteptate scoate din soluţie un număr egal de ioni X^+ (aq) şi de Y^-(aq):

$$X^+ (aq) + Y^- (aq) \rightarrow XY (s)$$

Totuşi, deoarece şi dizolvantul este îndepărtat, soluţia devine din ce în ce mai concentrată în alţi ioni, deci eventual şi a doua sare va cristaliza. Natura celei de-a doua sări, nu se poate prevedea din datele de solubilitate (de ce?).

O soluţie care conţine 1 mol KNO_3 dizolvat *şi* 1 mol NaCl dizolvat se evaporă repede la 100°C. Care va fi prima sare (XY) care va cristaliza şi cîtă apă va fi prezentă în acest punct? Care este următoarea sare care va cristaliza dacă se continuă evaporarea?

În cristalizare, un factor important este temperatura. Solubilităţile sărurilor variază cu temperatura, şi deoarece XY va fi prima sare care va cristaliza la 100°C nu va fi neapărat prima sare care va cristaliza la o temperatură ceva mai joasă.

Se evaporă o soluţie care conţine 1 mol $NaNO_3$ dizolvat *şi* 1 mol KCl dizolvat. Pe baza datelor prezentate să se spună care este domeniul de temperaturi (între 0 şi 100°C) la care vă aşteptaţi ca fiecare din sărurile NaCl, KCl, $NaNO_3$ şi KNO_3 să cristalizeze prima?

În această experienţă vor cristaliza din soluţie două săruri diferite, separarea lor fiind influenţată de variaţiile de solubilitate a sărurilor în

Scanned with OKEN Scanner

funcție de variația temperaturilor. Produsele se vor examina prin analiza cantitativă pentru a ne asigura dacă sînt în adevăr produsele care s-au prevăzut, pe baza datelor de solubilitate.

PROCEDEUL I. TESTE ANALITICE CALITATIVE

Se pot face o serie de teste asupra produselor obținute prin cristalizare, pentru a le identifica (oricare din NaCl, KCl, $NaNO_3$ sau KNO_3) și pentru a arăta dacă sînt pure sau impurificate cu alți ioni.

Se vor face următoarele teste calitative asupra soluțiilor 1 M pentru fiecare din substanțele dizolvate și anume pentru NaCl, KCl, $NaNO_3$ și KNO_3. Aceste soluții sînt cunoscute și o dată stabilite care sînt reacțiile în reactivii pentru diferiții ioni, aceștia se pot utiliza pentru a identifica ionii prezenți în adevăr în fiecare produs de cristalizare. Se recomandă ca rezultatele să fie trecute într-un tabel.

1. *Reactiv acetat de zinc și uranil.* Acest reactiv conține dizolvat acetatul de zinc $Zn(CH_3CO_2)_2$ și acetatul de uranil $UO_2(CH_3CO_2)_2$. La o soluție de testare de 2 ml se adaugă 1 ml de soluție de reactiv 0,25 M. Se amestecă, se lasă să stea cîteva minute. Se cercetează precipitatele:

$$X^+(aq) + Zn^{2+}(aq) + 3UO_2^{2+}(aq) + 9CH_3CO_2^-(aq) \rightarrow$$

$$\rightarrow XZn(UO_2)_3(CH_3CO_2)_9(s)$$

Dacă se formează precipitat se adaugă în amestec succesiv porțiuni de cîte 1 ml de apă distilată și se agită. Se va observa dacă vreunul din precipitate se dizolvă imediat.

2. *Acid percloric.* Se iau cîte 2 ml din fiecare soluție de testat și li se adaugă cîte 1 ml soluție 1M de $HClO_4$. Se amestecă și se lasă să stea cîteva minute. Se cercetează precipitatul:

$$X^+(aq) + ClO_4^-(aq) \rightarrow XClO_4(s)$$

3. *Reactiv hexanitrocobaltat (III) de sodiu.* Se iau din soluția de testare cîte 2 ml și se adaugă cîte 1 ml de soluție 0,2 M de $Na_3Co(NO_2)_6$. Se amestecă și se lasă să stea cîteva minute. Se cercetează precipitatul:

$$3X^+(aq) + Co(NO_2)_6^{3-}(aq) \rightarrow X_3Co(NO_2)_6(s)$$

4. *Reactiv azotat de argint.* Se iau cîte 2 ml din soluția de testare, se adaugă 1 ml din soluția 3 M de HNO_3 și 1 ml de soluție 0,1 M de $AgNO_3$. Se amestecă și se lasă să stea cîteva minute. Se cercetează precipitatul:

$$Ag^+(aq) + Y^-(aq) \rightarrow AgY(s)$$

5. *Testul cu inelul brun.* Sa iau 2 ml din soluția de KCl și $NaNO_3$ și i se adaugă trei sau patru cristale mici de sulfat feros (II) hidratat: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Se agită prin scuturare pînă cînd se dizolvă. Se înclină

eprubeta şi cu *multă grijă* se adaugă 1 ml H_2SO_4 concentrat. Trebuie să se adauge acidul astfel încît să curgă în jos de-a lungul peretelui eprubetei şi să formeze un strat la fundul soluţiei apoase. Se va observa formarea unui inel brun la interfaţa soluţiei apoase şi acidul sulfuric:

$$3Fe^{2+}\,(aq) + 4H^{+}(aq) + NO_3^{-}\,(aq) \rightarrow 3Fe^{3+}\,(aq) + NO\,(aq) + 2H_2O$$

$$Fe^{2+}\,(aq) + NO\,(aq) \rightarrow Fe\,(NO)^{3+}\,(aq)\ (brun)$$

PROCEDEUL II. PERECHI DE SĂRURI RECIPROCE

Se cîntăresc 17,0 g $NaNO_3$ şi 15,0 g KCl fiecare cu precizia de 0,1 g, pe o balanţă de mînă. Se trec sărurile într-un pahar de 250 ml şi se adaugă 50 ml apă distilată. Se încălzeşte *uşor* şi se agită amestecul deasupra unei flăcări bunsen, pînă cînd se dizolvă sărurile.

Care sînt în acest moment concentraţiile molare aproximative din soluţii pentru fiecare din ionii: Na^+ (aq), K^+ (aq), Cl^- (aq) şi NO_3^- (aq)?

Se pregăteşte un ansamblu de filtrare cu hîrtie de filtru utilizînd o pîlnie cu coadă scurtă şi un Erlenmayer de 125 ml, pentru colectat filtratul. Tot ansamblul trebuie preîncălzit înainte de începerea filtrării şi menţinut cald în timpul filtrării. Acest lucru se poate realiza fixînd ansamblul vertical, cu balonul imersat într-un pahar de 400 ml care conţine apă la fierbere. Chiar înainte ca amestecul să fie gata pentru filtrare, se toarnă apă distilată fierbinte prin pîlnie.

Revenind la soluţia care conţine $NaNO_3$ şi KCl dizolvate, aceasta se încălzeşte *uşor* şi se agită pînă cînd volumul de soluţie s-a redus pînă la circa 25 ml.

În acest moment cristalele trebuie să înceapă să apară din soluţia fierbinte. Este important ca evaporarea să se facă încet cu încălzire uşoară; altfel vor fi pierderi mari de săruri dizolvate, prin stropire. Evaporarea cu viteză optimă va dura circa 30 pînă la 60 min.

Cum ştiţi cînd volumul din pahar este de aproximativ 25 ml?

Se filtrează repede cristalele din soluţie fierbinte folosindu-se un ansamblu de filtrare preîncălzit. Dacă are loc o răcire mai substanţială a soluţiei fierbinţi în timpul filtrării, cristalele se impurifică cu cealaltă sare.

Se îndepărtează apoi balonul care conţine filtratul, denumindu-se *filtratul A* şi se lasă de o parte. Se îndepărtează pîlnia de filtrare cu hîrtie de filtru şi cristalele din balon şi se lasă să se răcească. *Aceste cristale se vor nota cu B*; ele vor fi umede de la soluţia din care au fost filtrate,

Scanned with OKEN Scanner

care la rîndul său va conţine alte săruri dizolvate. Dacă acest rest de soluţie nu se poate spăla, proba *B* va fi impurificată după uscare. Cea mai mare parte din această soluţie contaminată se poate îndepărta „spălînd" cristalele de pe hîrtia de filtru cu cantităţi mici, de cîte 1 ml apă distilată rece ca gheaţa. Se lasă să se scurgă complet această apă şi apoi se usucă

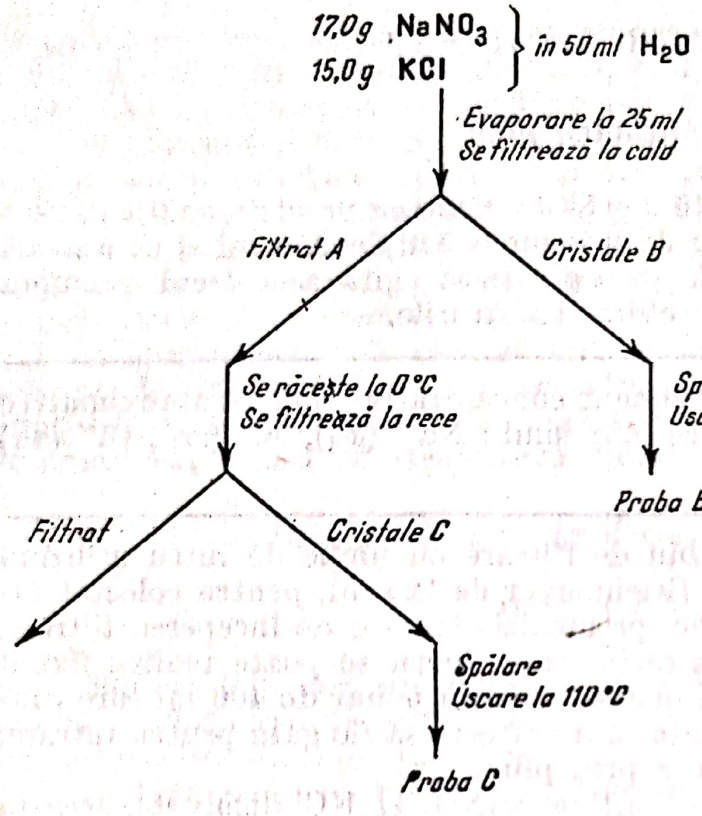


Fig. 7-1. Perechi de săruri reciproce.

parţial cristalele, presîndu-le între două hîrtii de filtru uscate. Se desăvîrşeşte uscarea introducînd cristalele într-o etuvă de uscare la 110°C timp de 60 min.

Se răceşte balonul conţinînd filtratul *A* pînă la 0°C pe o baie de gheaţă; cristalele vor apare în filtrat pe măsură ce se răcesc. *Aceste cristale* se îndepărtează prin filtrare pe o hîrtie de filtru curată şi *se notează proba C*. Şi aceste cristale se spală şi se usucă în mod asemănător.

Se cîntăresc cele două probe şi apoi se identifică ionii prezenţi în cele două săruri. Pentru aceasta, se dizolvă porţiuni de cîte 0,5 g din fiecare sare în 10 ml de apă distilată şi se utilizează cîte 2 ml soluţie pentru fiecare ion testat, după cum s-a arătat în cadrul procedeului I. Se estimează maximul de cantităţi de probă *B* şi *C* care se pot recupera prin aceste metode de cristalizare, se înregistrează randamentele în procente faţă de cantităţile teoretice. Dacă aceste teste indică că aceste două săruri nu sînt pure, ele vor trebui purificate şi recristalizate.

Care este sarea care va contamina cel mai probabil proba *B*?

Scanned with OKEN Scanner

Pentru recristalizare se transvazează proba respectivă într-un pahar de 100 ml şi se dizolvă într-o cantitate minimă de apă fiartă.

Proba *B* se evaporă lent pînă apar cristalele. Ele se îndepărtează prin filtrare, se spală şi se usucă proba *B* recristalizată ca mai înainte. Proba *C*, se răceşte soluţia într-o baie de gheaţă. Apar cristale din proba *C* care se îndepărtează prin filtrare, se usucă proba *C* recristalizată ca mai înainte. Se repetă testul pentru identificarea ionilor cu produsele recristalizate. Schema de lucru este dată în fig. 7-1.

Se va explica de ce se obţin săruri mai pure prin recristalizare.

Scanned with OKEN Scanner

METODE VOLUMETRICE

Multe dintre reacţiile din laborator se realizează utilizînd reactivi în soluţie de concentraţie cunoscută. Volumul unei soluţii se poate măsura foarte uşor, şi dacă se cunoaşte concentraţia soluţiei ca greutate într-un volum anumit, cantitatea de reactiv dizolvat se poate calcula imediat.

Pentru măsurarea volumelor soluţiilor se utilizează diferite obiecte de laborator din sticlă. Un astfel de aparat trebuie să fie foarte curat — atît de curat încît atunci cînd este umezit, apa să formeze pe suprafaţa sa o peliculă continuă şi nu bobiţe. Curăţirea se face în mod normal cu detergent şi perie; în unele cazuri este necesar să se utilizeze alte metode de curăţire. După curăţire, aparatura de sticlă se clăteşte întotdeauna cu apă de la reţea şi la sfîrşit cu porţiuni mici şi succesive de apă distilată. În unele cazuri aparatul trebuie clătit la sfîrşit cu porţiuni mici succesive chiar din soluţia care trebuie măsurată.

Citirea meniscului

Utilizînd aparatură volumetrică de sticlă este necesar să se citească nivelul lichidului în raport cu o scară gravată pe aparat. Meniscul se citeşte normal pe fundul suprafeţei concave; definirea şi exactitatea citirii se îmbunătăţeşte utilizînd un carton alb cu o dungă neagră. Cartonul se pune sub menisc cu dunga neagră orizontală la aproximativ 0,3 cm sub menisc. Trebuie avut grijă să se evite erorile de paralaxă cînd se face citirea; ochiul trebuie să fie la acelaşi nivel cu meniscul.

Balonul volumetric. Balonul volumetric este un vas calibrat care, cînd este umplut pînă la semn, *conţine* un volum definit de soluţie la temperatura specifică. Se utilizează pentru prepararea soluţiilor cu greutate cunoscută faţă de o concentraţie în volum. În practică, cantitatea aproximativă de substanţă dizolvată se trece în balon şi se dizolvă, iar soluţia se aduce la semn cu dizolvantul respectiv. În lucrări exacte, soluţia trebuie amestecată cînd s-a adăugat 90% din dizolvant (de ce?) şi apoi să se aducă la semn pentru volumul întreg. O sursă frecventă de erori este incompleta amestecare a soluţiei *finale*. *În general trebuie răsturnat balonul astupat, de circa 50 ori*. Manipularea unei pipete *a* şi schema unei biurete *b* sînt date în fig. 7.

Scanned with OKEN Scanner

Pipeta de transfer. Această pipetă este destinată *să transfere* un volum exact, bine stabilit de soluţie. Pipeta are un semn de gradare şi cînd se umple pînă la acest semn şi se foloseşte în modul prescris, ea dă un volum reproductibil de soluţie. Înainte de utilizare, pipeta trebuie

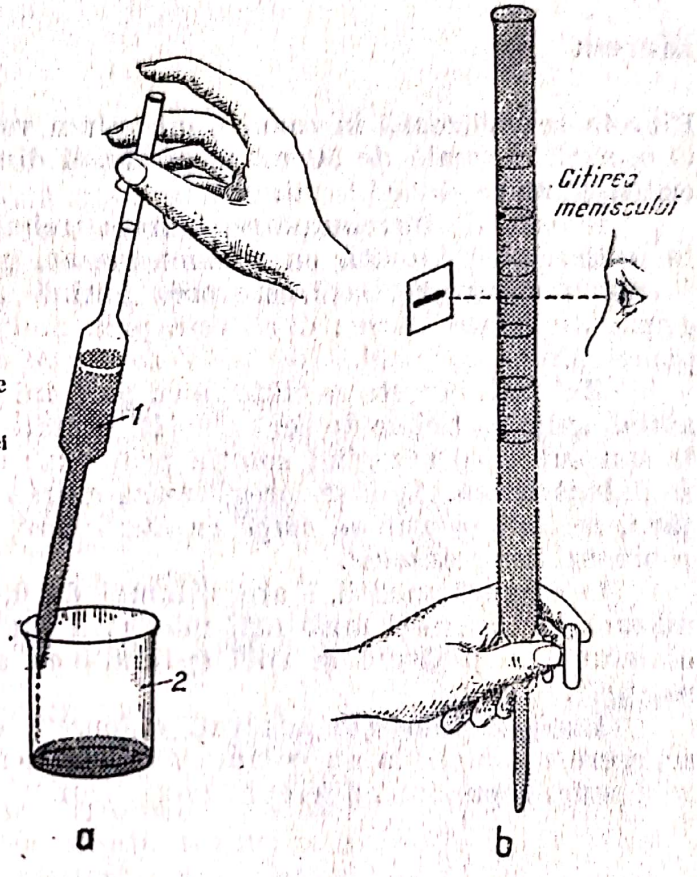


Fig. 7. Manipularea unei epruvete (*a*); biuretă (*b*):
1 – pipeta se ţine vertical; *2* – vîrful pipetei atinge peretele lateral al paharului.

întîi clătită cu cîteva porţiuni mici din soluţia din care urmează să se facă măsurarea. Apoi se umple pînă peste semnul de referinţă, prin sugere. De obicei se utilizează vîrful unui deget pentru dirijarea nivelului în pipetă.

Nu se vor suge niciodată cu gura soluţiile toxice sau corosive.

În cazul în care sugerea cu gura este permisă, pipeta se ţine cu vîrful său sub soluţie (de ce?).

Apoi pipeta se îndepărtează din soluţie, excesul de lichid din afara vîrfului se şterge cu o hîrtie de filtru curată, apoi cu pipeta verticală, se lasă să se scurgă soluţia pînă cînd fundul meniscului coincide cu marcarea.

Se atinge apoi cu vîrful o suprafaţă curată ca să se înlăture orice picătură care mai este suspendată. În această stare pipeta este complet umplută pînă la semn cu soluţie, fără exces de soluţie în exterior. Acuma, se lasă soluţia să curgă liberă în vasul de recepţie, ţinînd pipeta vertical. După ce scurgerea liberă s-a terminat, pipeta se lasă să se mai scurgă 15 s şi cu vîrful se atinge suprafaţa interioară a vasului receptor, pentru a recupera ultima picătură suspendată de soluţie.

Scanned with OKEN Scanner

Acum considerăm că transferul este complet. În pipetă a mai rămas încă lichid, însă calibrarea s-a făcut ţinîndu-se seama de această condiţie. Folosind adecvat o pipetă de 25 ml se poate obţine o scurgere a soluţiei pînă la ± 0,02 ml volumul calibrat.

Biureta

Biureta se utilizează în cazul unui volum variabil şi cunoscut de soluţie. O biuretă normală de 50 ml se gradează din 0,1 în 0,1 ml; se poate citi cu o estimare de 0,01 ml.

Înainte de întrebuinţare, biureta trebuie curăţită foarte bine. Dacă se utilizează o biuretă cu robinet gresat, gresarea trebuie efectuată cu foarte multă grijă. Dacă este prea puţină grăsime robinetul se poate gripa sau poate curge; dacă este prea multă grăsime, vîrful biuretei se poate înfunda.

Mai întîi biureta se clăteşte cu porţiuni mici de soluţie apoi se umple, avînd grijă ca bulele de aer să nu fie captate în vîrf. Se aşază apoi biureta la sau sub zero scurgînd soluţia prin vîrf; orice picătură rămasă în vîrf se îndepărtează. Apoi se înregistrează citirea iniţială. În timpul întrebuinţării, se lasă soluţia *să curgă cu viteză mare, cu picătura*, dar niciodată cu robinetul larg deschis.

O singură picătură are volumul de 0,05 ml, însă soluţia se poate măsura în cantităţi mult mai mici prin simpla permisie să se formeze o diviziune de picătură şi apoi spălînd-o cu apă distilată în spre vasul de recepţie.

Dacă se foloseşte adecvat, o biuretă de 50 ml, se poate realiza o scurgere a soluţiei la un volum cu exactitatea pînă la ± 0,02 ml. Volumul real scurs reprezintă diferenţa între citirile iniţială şi finală.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 8

TITRĂRI ACID-BAZE

În analiza titrimetrică, concentraţia unei soluţii necunoscute se determină prin reacţia ei cu o soluţie de concentraţie cunoscută.
Astfel, concentraţia unei soluţii *necunoscute* de acid clorhidric se poate determina printr-o titrare acid-bază cu o soluţie etalonată de hidroxid de sodiu :

$$HCl\ (aq) + NaOH\ (aq) \rightarrow NaCl\ (aq) + H_2O$$

Stoechiometria reacţiei este dată de ecuaţie, şi obiectul titrării este să se adauge suficient NaOH dizolvat atît cît să neutralizeze (şi nu mai mult) acidul clorhidric dizolvat, adică să se adauge o cantitate de bază *echivalentă* cu acidul iniţial. Dacă acest lucru se poate realiza, cantitatea de acid prezentă iniţial se poate calcula imediat din cantitatea de bază necesară să atingă *punctul de echivalenţă*.

Într-o astfel de titrare trebuie să existe o metodă care să indice că s-a adăugat suficient reactiv cît să completeze reacţia. O metodă comună este utilizarea unui indicator vizual în soluţia care trebuie titrată. Acesta indică sfîrşitul titrării prin schimbare de culoare sau *punctul final*. Cunoştinţele chimiei permit să se găsească un indicator astfel încît punctul final să coincidă cu punctul de echivalenţă al titrării. Un indicator impropriu ales îşi va schimba probabil culoarea într-un stadiu oarecare al titrării, care nu va corespunde neapărat cu punctul de echivalenţă.

De obicei titrarea se realizează utilizîndu-se o *biuretă* care să permită scurgerea substanţei titrante în vasul de reacţie. Substanţa titrantă se adaugă picătură cu picătură pînă cînd se atinge punctul final. Calculul se face cel mai bine în moli, iar pentru titrarea arătată în fig. 8-1 :

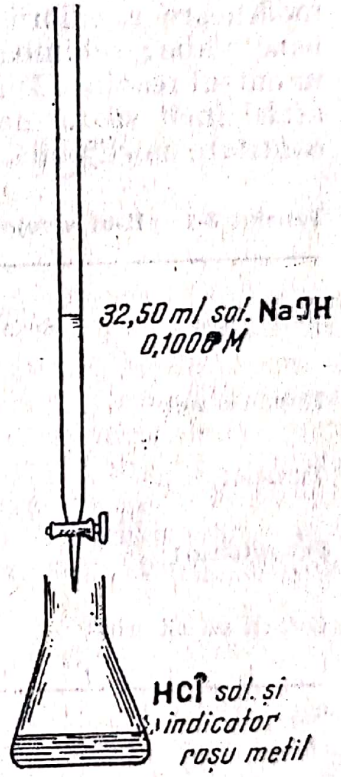


Fig. 8-1. Titrarea unei soluţii de HCl cu NaOH.

Cantitatea de NaOH cu care se titrează este :

$$32{,}50\ \text{ml}\ \frac{(0{,}1006\ \text{mol})}{(1000\ \text{ml})} = 3{,}270 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Stoechiometric se află că soluţia necunoscută a conţinut $3{,}270 \times 10^{-3}$ mol.

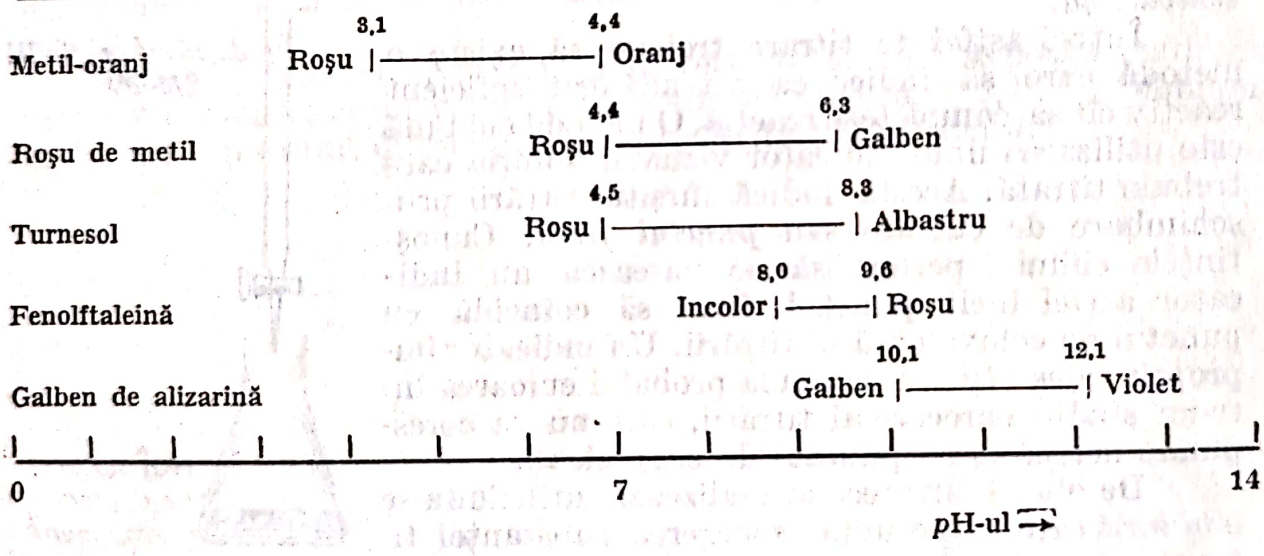
Într-o titrare acid-bază, culoarea indicatorului depinde în realitate de aciditatea (sau bazicitatea) soluției de titrat. Metoda cea mai convenabilă pentru a exprima această aciditate este în termeni de „scară pH", pH-ul fiind logaritmul cu semn schimbat al concentrației molare a ionului de hidrogen :

$$pH = \lg_{10}\left(\frac{1}{C_{H^+(aq)}}\right) = -\lg_{10}(C_{H^+(aq)})$$

în care $C_{H^+(aq)}$ este concentrația ionilor de hidrogen în soluție apoasă, exprimată în mol/l.

Există un număr foarte mare de indicatori pentru titrarea acid-bază, iar tabelul 8-1 prezintă comportarea unora dintre cei mai obișnuiți. În general, un indicator pur prezintă o schimbare completă a culorii peste circa două unități de pH; turnesolul este un produs impur cu o modificare a culorii mai gradată. Acești indicatori sînt acizi slabi sau baze slabe; schimbarea culorii are loc îndată ce indicatorii se titrează în cursul reacției. Din acest motiv indicatorii trebuie să fie intens colorați, astfel încît să fie nevoie numai de urme de cantități și de asemenea o cantitate neglijabilă de titrant să fie utilizat ca să le schimbe culoarea.

Tabelul 8-1. pH-ul virajului la indicatorii pentru acizi-baze



Titrarea unui acid tare cu o bază tare. La titrarea unei soluții de acid clorhidric (acid tare) cu substanță titrantă hidroxid de sodiu (bază tare) :

$$HCl\,(aq) + NaOH\,(aq) \rightarrow NaCl\,(aq) + H_2O$$

pH-ul soluției care se titrează crește continuu. Curba de titrare a pH-ului (fig. 8-2) are forma unui sigmoid.

Scanned with OKEN Scanner

Înaintea punctului de echivalenţă, soluţia conţine acid netitrat ($pH < 7$) şi după punctul de echivalenţă soluţia conţine un exces de bază adăugată ($pH > 7$). La punctul de echivalenţă, pH-ul este acela al unei soluţii pure de NaCl ($pH = 7$). Schimbarea pH-ului o dată cu adăugarea bazei este mai rapidă la punctul de echivalenţă. Pentru o asemenea titrare de acid tare cu bază tare, roşul de metil este un indicator potrivit, chiar dacă îşi schimbă culoarea peste domeniul pH-ului 4,4 la 6,3. Această schimbare de culoare are loc ceva mai înainte de pH 7, însă schimbările de pH au loc atît de repede în vecinătatea punctului de echivalenţă încît cu concentraţiile de 0,1 M ale acidului şi bazei, punctul final este cuprins în cei 0,01 ml ai punctului de echivalenţă din titrarea de la 20 la 50 ml.

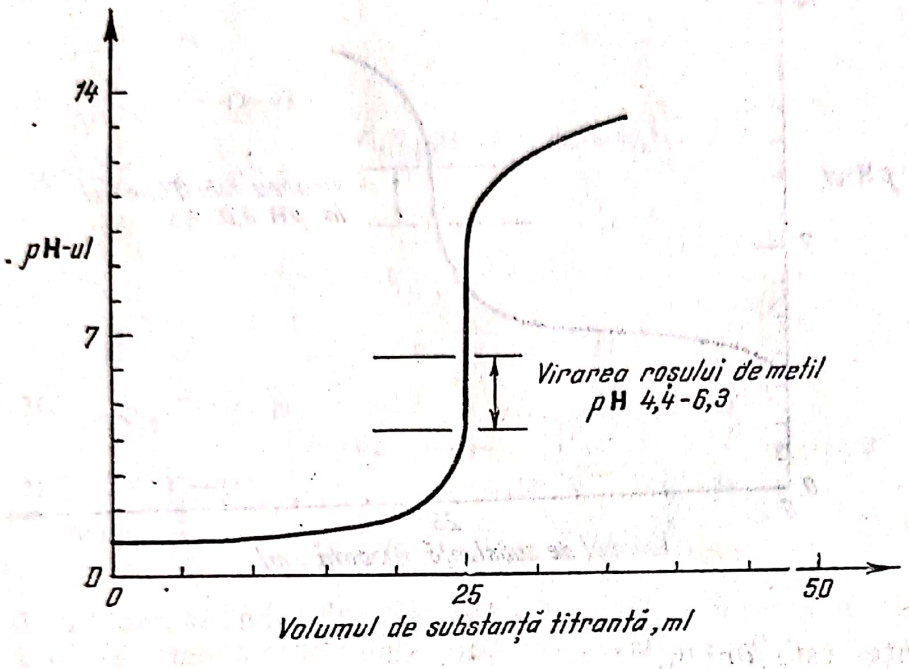


Fig. 8-2. Titrarea unui acid tare cu o bază tare. Titrarea a 25 ml soluţie HCl cu o soluţie 0,1 de NaOH.

Titrarea acid slab cu bază tare. Dacă o soluţie de acid acetic (acid slab) se titrează cu o soluţie de hidroxid de sodiu (baza tare), reacţia stoechiometrică este :

$$CH_3COOH\,(aq) + NaOH\,(aq) \rightarrow NaCH_3CO_2\,(aq) + H_2O$$

Curba pH pentru această titrare (fig. 8-3) diferă de aceea din cazul precedent, prin faptul că soluţia la punctul de echivalenţă este bazică ($pH > 7$), datorită faptului că $NaCH_3CO_2$ dizolvat, prezent la punctul de echivalenţă, este o bază slabă,

$$NaCH_3CO_2\,(aq) \rightarrow Na^+\,(aq) + CH_3CO_2^-\,(aq)$$

$$CH_3CO_2^-\,(aq) + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH\,(aq) + OH^-(aq)$$

iar ionii OH^- (aq) produşi de a doua reacţie dau caracterul bazic al soluţiei. În această titrare, roşul de metil dă un punct final prematur cu o schim-

bare de culoare gradată. Pentru soluţii 0,1 M de acid acetic şi hidroxid de sodiu, indicatorul potrivit este fenolftaleina, a cărei culoare se schimbă la *p*H cuprins între 8 şi 9,6.

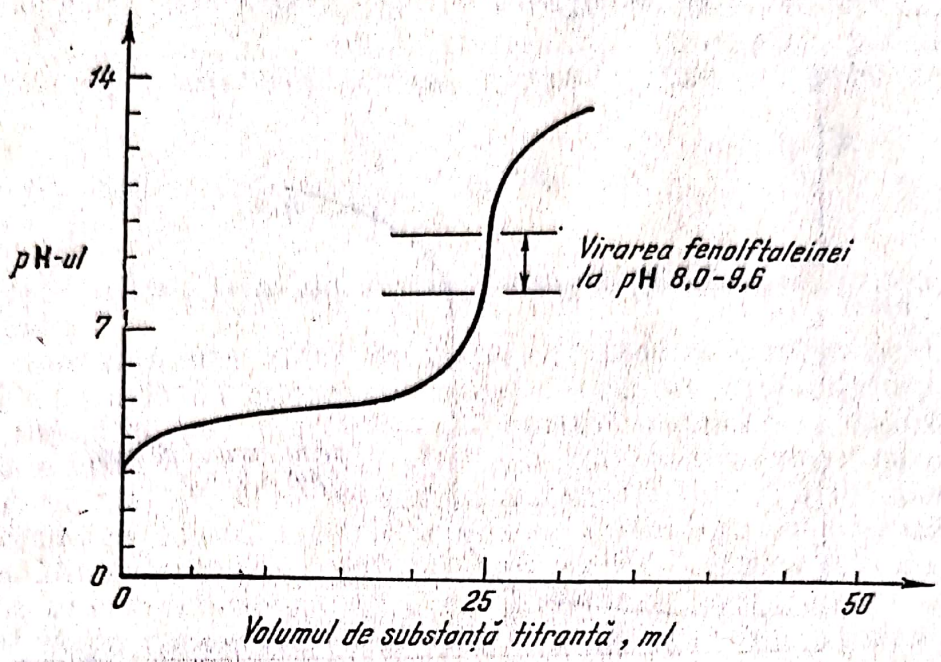


Fig 8-3. Titrarea unui acid slab cu o bază tare. Titrarea a 25 ml soluţie 0,1 M de CH_3COOH cu o soluţie 0,1 M de NaOH.

MODUL DE LUCRU

Scopul experienţei este dublu.

1. Să se determine masa acidului necunoscut care intră în reacţie prin titrare cu o soluţie etalonată de hidroxid de sodiu.
2. Să se studieze comportarea a doi indicatori acid-bază obişnuiţi.

A. PREPARAREA ŞI ETALONAREA UNEI SOLUŢII 0,1M de NaOH

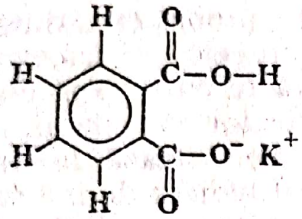
Se calculează greutatea de NaOH solid necesară pentru prepararea unui litru de soluţie 0,1 M. Se cîntăreşte aproximativ această cantitate de NaOH pe o balanţă farmaceutică, folosind drept tară pentru pelete o sticlă de ceas.

Se trece NaOH într-un pahar curat şi se dizolvă, prin agitare, în circa 200 ml apă distilată. Apoi, această soluţie se trece într-o sticlă curată de 1 l şi se adaugă mai multă apă distilată spre a aduce volumul pînă la aproximativ un litru. Se închide sticla cu un dop de cauciuc şi se amestecă bine. Dacă sticla se întoarce de 50 ori, soluţia va fi probabil omogenă.

Se va calcula greutatea ftalatului acid de potasiu care va necesita aproximativ 40 ml de soluţie NaOH 1M pentru titrare (*de ce s-a ales 40 ml?*). Se va determina exact ce înseamnă această cantitate de ftalat acid de potasiu.

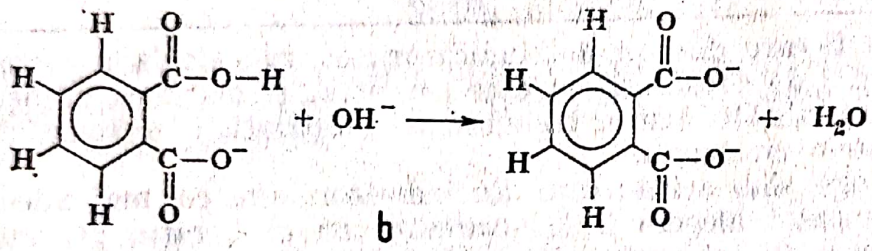
Scanned with OKEN Scanner

Se cîntăresc aproximativ 2,5 g ftalat acid de potasiu uscat în prealabil, pe o balanţă farmaceutică şi se trece într-o sticlă curată şi uscată de cîntărire. Apoi se cîntăresc precis probe de ftalat acid de potasiu (fig. 8-4) în cantităţi apropiate. Pentru aceasta se cîntăreşte exact sticla cu precizie



$C_6H_4(COOH)(COOK)$

a



b

Fig. 8-4. Structura şi titrarea ftalatului acid de potasiu :

a – structura; *b* – titrarea acid slab/bază tare.

de 0,1 mg, se îndepărtează proba de mărime corectă cu vîrful unei spatule, apoi se recîntăreşte sticla pînă la precizia de 0,1 mg. Se transferă proba direct într-un flacon Erlenmeyer, curat, de 250 ml, folosind puţină apă distilată ca să spele în flacon orice urmă de probă care a aderat la spatulă. Se adaugă 50 ml apă distilată, se agită să se dizolve acidul (*acest volum trebuie măsurat exact?*); apoi se adaugă trei picături de indicator fenolftaleină.

Se cîntăreşte şi se umple o biuretă cu soluţie de NaOH, asigurîndu-se că bulele de aer nu au fost prinse în vîrful biuretei. Se îndepărtează orice picătură suspendată în vîrf, apoi se notează citirea iniţială a biuretei, cu o precizie de 0,02 ml. (*Citirea iniţială trebuie să fie aproape de zero. De ce?*).

Se titrează ftalatul acid de potasiu cu o soluţie de NaOH. Substanţa titrantă se adaugă lent, cu picătura, agitînd prin rotaţie continuă flaconul de titrare, pentru amestecarea reactanţilor. Titrarea se opreşte după adăugarea *unei picături* de titrant care produce o slabă coloraţie roz, care persistă 30 s. Pentru rezultate exacte, se adaugă substanţa titrantă în picături şi se spală frecvent pereţii vasului de titrare cu puţină apă distilată din stropitor în apropierea punctului final. Se notează citirea de pe biuretă la punctul final cu o aproximaţie de 0,02 ml. Dacă s-a stabilit exact punctul final la această titrare specială, se va produce o slabă coloraţie roz, care va păli după cîteva minute (*de ce păleşte culoarea?*).

Se va calcula concentraţia molară a soluţiei de NaOH şi se va repeta titrarea de etalonare pînă cînd se obţin rezultate cu variaţii de 0,5%.

Scanned with OKEN Scanner

B. DETERMINAREA GREUTĂȚII REACTANTE DINTR-UN ACID NECUNOSCUT

Se vor lua aproximativ 3 g din unul din acizii solizi, uscat în prealabil și necunoscut, într-o sticlă curată, uscată și cîntărită; se va nota cu grijă numărul probei.

Se cîntăresc exact, prin diferență ca și mai înainte, probe de mărimea indicată pentru numărul probei respective în fiecare din cele trei flacoane Erlenmeyer de 250 ml curate. Fiecare probă se dizolvă în 50 ml apă distilată. În primul flacon se adaugă trei picături de indicator roșu metil, în al doilea — trei picături de indicator fenolftaleină. Se titrează fiecare flacon cu soluție etalon de NaOH pînă la punctul final indicat de indicatorul respectiv (*care este culoarea la care vă așteptați la roșu de metil?*) dar *la fenolftaleină?*). Se notează care indicator își schimbă culoarea la creșterea cea mai mică de soluție titrantă adăugată.

Pentru fiecare din cei doi indicatori, se va calcula raportul dintre volumul de substanță cu care s-a titrat și mărimea probei. Se va prevedea calitativ cum ar trebui să fie comparația și se vor compara rezultatele cu teoria.

Proba este slab acidă; care din indicatori este cel mai adecvat? Este această alegere în concordanță cu observația privind indicatorul care își schimbă culoarea la adăugarea celei mai mici cantități de titrant? Discuții.

În al treilea flacon, se pun trei picături din cel mai adecvat indicator și se repetă titrarea.

Pentru fiecare din cele două titrări cu indicatorul adecvat, se va calcula care greutate a acidului necunoscut va reacționa exact cu 1 mol de NaOH dizolvat.

Se vor nota cele două valori ale greutății care a reacționat, determinate cu indicatorul adecvat.

ÎNTREBĂRI

1. Care ar fi indicatorul adecvat pentru titrarea unei soluții necunoscute de amoniac în apă cu o soluție etalon de acid clorhidric? Se va schița calitativ curba *p*H.

2. Ce volum de acid clorhidric concentrat (de densitate 1,19 g/ml și conținînd 37% greut. HCl dizolvat) trebuie luat pentru prepararea unui litru de soluție de HCl 0,1 M?

3. Carbonatul de sodiu este un prim etalon potrivit pentru soluțiile de HCl. Față de metiloranj ca indicator, stoechiometria titrării este dată de ecuația:

$$Na_2CO_3(aq) + 2HCl(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq) + 2\ NaCl(aq)$$

Considerînd că sînt necesari 34,56 ml de soluție HCl pentru a titra 0,212 g Na_2CO_3, care este concentrația molară a soluției acide?

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 9

DETERMINAREA FORMULEI SESCVICARBONATULUI DE SODIU

Sescvicarbonatul de sodiu este o sare dublă, hidratată, cu o compoziţie care se poate exprima prin formula :

$$Na_2CO_3 \cdot x\,NaHCO_3 \cdot yH_2O$$

în care x şi y sînt numere întregi. Scopul acestei experienţe este să se determine x şi y din formulă, utilizînd o combinaţie de titrări acid-bază şi cîntăriri gravimetrice.

A. ANALIZA TITRIMETRICĂ

În soluţie apoasă soluţia de sescvicarbonat se disociază astfel :

$$Na_2CO_3 \cdot x\,NaHCO_3 \cdot yH_2O \xrightarrow{H_2O} \left\{\begin{array}{l} 2Na^+\,(aq) + CO_3^{2-}\,(aq) \\ xNa^+\,(aq) + x\,HCO_3^-\,(aq) \end{array}\right\} + yH_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left\{\begin{array}{l} (2+x)\,Na^+\,(aq) + CO_3^{2-}\,(aq) \\ xHCO_3^-\,(aq) + y\,H_2O \end{array}\right\}$$

Constituenţii CO_3^{2-} şi HCO_3^- sînt amîndoi baze slabe care se pot titra cu acizi tari.

Titrarea CO_3^{2-} cu acid tare se poate face în două etape. Prima etapă cuprinde adiţia *unui* ion de H^+ :

$$CO_3^{2-}\,(aq) + H^+\,(aq) \rightarrow HCO_3^-\,(aq)$$

La punctul de echivalenţă din această etapă, soluţia este slab bazică, avînd *p*H-ul unei soluţii de carbonat acid „pur" (*p*H=8,3). *Fenolftaleina*, cu un viraj de la roşu la incolor într-un domeniu de *p*H cuprins între 10,0 şi 8,3 este indicatorul adecvat pentru punctul final al acestui ion HCO_3^-.

Ionul CO_3^{2-} dizolvat poate fi de asemenea titrat mai departe pînă la H_2CO_3; ecuaţia generală pentru adiţia celor *doi* ioni H^+ este :

$$CO_3^{2-}\,(aq) + 2H^+\,(aq) \rightarrow H_2CO_3\,(aq)$$

Scanned with OKEN Scanner

La punctul de echivalenţă, soluţia este slab acidă, cu *p*H-ul unei soluţii pure de acid carbonic (*p*H $\approx$ 4). *Metiloranjul* care are virajul de la galben-oranj spre oranj peste domeniul de *p*H cuprins între 4,4 pînă la 3,1 este indicatorul adecvat pentru punctul final al H_2CO_3.

Cu ionul HCO_3^- *singura* treaptă posibilă de titrare este aceea care corespunde adiţiei celui de-al doilea H^+ cu titrarea CO_3^{2-} :

$$HCO_3^- (aq) + H^+ (aq) \longrightarrow H_2CO_3 (aq)$$

Şi de data aceasta *metiloranjul* este indicatorul adecvat pentru acest punct final al H_2CO_3.

Într-o soluţie de sescvicarbonat de sodiu, vor fi prezenţi atît ioni CO_3^{2-} cît şi HCO_3^-. Dacă se titrează două porţiuni separate, de volume egale, cu soluţie de acid clorhidric, *una* pînă la punctul final faţă de fenolftaleină, *cealaltă* pînă la punctul final indicat de metiloranj, cantităţile de acid necesare în cele două titrări vor fi nişte raporturi simple.

Titrări	*mol HCl/mol sescvicarbonat*

Punct final faţă de fenolftaleină

$$CO_3^{2-} (aq) + H^+ (aq) \longrightarrow HCO_3^- (aq) \qquad (1)$$

Punct final faţă de metiloranj :

$$CO_3^{2-} (aq) + 2H^+ (aq) \longrightarrow H_2CO_3 (aq) \qquad (2 + x)$$

$$xHCO_3^- (aq) + xH^+ (aq) \longrightarrow xH_2CO_3 (aq)$$

PROCEDEUL 1. CARACTERISTICILE INDICATORILOR PENTRU TITRĂRI DE ACIZI CU BAZE

Pentru a separa cîte 5 ml de apă distilată şi soluţii de HCl 0,1 M, $NaHCO_3$ 0,1 M şi Na_2CO_3 0,1 M, se adaugă cîte o picătură din fiecare din indicatorii fenolftaleină, metiloranj şi roşu metil. Se înregistrează observaţiile într-un tabel. Din caracteristicile indicatorilor (tabelul 8-1) se deduce *p*H-ul fiecăreia din soluţiile analizate. Pentru fiecare din soluţii să se dea ecuaţiile echilibrate pentru reacţiile care vor răspunde la *p*H-ul observat.

Admiţînd că fiecare din indicatorii : fenolftaleină, metiloranj şi roşu metil este un acid slab :

$$HIn (aq) \rightleftharpoons H^+ (aq) + In^- (aq)$$

să se deducă culoarea indicatorului nedisociat (HIn) şi culoarea anionului indicatorului (In^-) pentru fiecare caz.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

PROCEDEUL II. ETALONAREA UNEI SOLUȚII DE ACID CLORHIDRIC 0,1 M

Se iau 500 ml din soluția de stocare de HCl, de aproximativ 0,1 M, într-o sticlă de 1 l curată, astupată cu dop de cauciuc. Înainte de umplere sticla trebuie să se clătească atent cu porțiuni mici din soluția de stocare; altfel soluția din sticlă va diferi de stocul general de alimentare. Se va nota numărul soluției de stocare, deoarece din cînd în cînd se utilizează soluții de stocare diferite.

Pentru etalonare se va folosi o *soluție de carbonat de sodiu.* Se cîntăresc, pe balanța farmaceutică aproximativ 5 g de Na_2CO_3 într-o sticlă de cîntărire curată și uscată. Na_2CO_3 a fost în prealabil uscat la 250°C.

Pentru etalonare se vor face *două titrări.*

Pentru fiecare se cîntăresc exact, prin diferență, probe de circa 0,25 g de $NaCO_3$ uscat. Pentru aceasta, trebuie să ne asigurăm *mai întîi*, ce reprezintă această cantitate de Na_2CO_3. Se cîntărește fiola închisă, se ia o probă de mărime adecvată cu vîrful unei spatule și apoi se pune direct într-un flacon Erlenmeyer de 250 ml. Cu puțină apă distilată se spală în Erlenmeyer Na_2CO_3 care a aderat eventual de spatulă. Se închide și se recîntărește fiola de cîntărire.

Se clătește și se umple o biuretă de 50 ml cu soluție HCl 0,1 M, asigurîndu-se că nu sînt bule de aer în vîrful biuretei. Se fac citirile pe biuretă cu o precizie de 0,02 ml.

Se dizolvă proba cîntărită de Na_2CO_3 în circa 50 ml apă distilată și se adaugă trei picături de indicator fenolftaleină. Indicatorul va da o culoare roșie intensă în soluția bazică. Se titrează soluția pînă la punctul final de HCO_3^- adăugîndu-se lent soluția de titrare, cu picătura, și amestecîndu-se soluția prin rotire după fiecare adăugare. Acest punct final nu este distinct, însă corespunde unui roz pal. Pentru stabilirea acestei culori, se va utiliza, ca ajutor, o soluție de comparare formată din 50 ml de soluție $NaHCO_3$ 0,05 M cu trei picături de indicator fenolftaleină într-un Erlenmeyer de 250 ml. Se titrează soluția cu proba pînă la aceeași culoare ca și proba de referință. Chiar înainte de a atinge punctul final, se spală pereții vasului de titrare cu o cantitate mică de apă distilată cu apa din stropitor. Se citește indicația de pe biuretă cu o aproximație de 0,02 ml la punctul final.

Se continuă *această* titrare pînă la punctul final al H_2CO_3. Pentru acesta, se adaugă 1 pînă la 2 ml HCl în plus din soluția din biuretă astfel ca fenolftaleina să devină complet incoloră, apoi se adaugă trei picături de indicator metiloranj. Se continuă titrarea, iarăși lent și cu picătura, pînă la punctul final, acesta fiind marcat prin culoarea galben-oranj a indicatorului care virează în oranj. Se spală pereții vasului de titrare cu o cantitate mică de apă de spălare din stropitor chiar înainte de a se atinge punctul final. Cînd se stabilește punctul final se citesc indicațiile biuretei cu o aproximație de 0,02 ml.

Pentru fiecare din titrări se calculează raportul volumelor de soluție de HCl necesare să atingă punctele finale față de fenolftaleină și de metiloranj.

Cum se compară valorile cu rapoartele teoretice?

Admiţînd că titrarea pînă la punctul final cu metil-oranj este cea mai exactă, să se calculeze valoarea concentraţiei molare a soluţiei de HCl la fiecare titrare. Media deviaţiei a două valori faţă de medie trebuie să nu fie mai mare de 1%.

PROCEDEUL III. DETERMINAREA LUI x ŞI y DIN FORMULA $Na_2CO_3 \cdot xNaCO_3 \cdot yH_2O$

Se cîntăresc pe o balanţă farmaceutică aproximativ 10 g de sescvicarbonat de sodiu. Nu se va usca proba. Se trece proba într-o fiolă de cîntărire curată şi uscată şi se cîntăreşte exact fiola şi proba. Întreaga probă se transvazează într-un vas de 1 l şi se recîntăreşte fiola (cu reziduul de probă) exact.

Proba se poate introduce uşor în balon utilizînd o pîlnie pentru prafuri cu gîtul larg. Cu puţină apă distilată se spală în balon orice cantitate de probă care aderă de pîlnie.

Se adaugă în balon circa 800 ml apă distilată, apoi se agită ca să se dizolve proba. Se aduce soluţia la volum, apoi se amestecă bine. Dacă balonul se agită de 50 ori, soluţia devine probabil omogenă.

Se clăteşte o pipetă de 25 ml cu soluţie; apoi se iau exact 25 ml de soluţie şi se introduc într-un Erlenmeyer de 250 ml. Se titrează cu soluţie etalon de HCl la fel cum s-a procedat cu Na_2CO_3.

Întîi se adaugă trei picături de indicator fenolftaleină şi se titrează pînă la punctul final al HCO_3^-. Se utilizează o soluţie de comparaţie, ca mai înainte.

Se adaugă apoi trei picături de indicator metiloranj şi se continuă titrarea pînă la punctul final al H_2CO_3. Se notează volumul de soluţie de HCl cu aproximaţie de 0,02 ml.

Se repetă titrarea şi pe alte părţi alicote din soluţia de probă.

Din volumele relative de acid necesar ca să se ajungă la punctele finale faţă de fenolftaleină şi metiloranj, de la fiecare titrare, se calculează valorile corecte ale lui x dintr-un număr semnificativ de cifre apropiate de datele experimentale.

Din rezultatele obţinute, care este valoarea întreagă cea mai apropiată pentru x? Explicaţi alegerea acestei valori.

Din greutatea probei, din concentraţia molară a soluţiei de HCl, din volumul de HCl necesar ca să se atingă punctul final în prezenţa fenolftaleinei şi alegerea valorii *întregi* pentru x, să se calculeze valorile corecte pentru y din numărul decifre semnificative apropiate datelor experimentale.

Din rezultatele obţinute, care este numărul întreg mai apropiat de valoarea lui y? Explicaţi alegerea acestei valori.

Scanned with OKEN Scanner

B. ANALIZA GRAVIMETRICĂ

La 250°C, sescvicarbonatul de sodiu se descompune. Numai carbonatul este neinfluenţat, însă carbonatul acid trece în carbonat:

$$x\text{NaHCO}_3 \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} (x/2)\ \text{Na}_2\text{CO}_3 + \\ + (x/2)\ \text{H}_2\text{O(g)} + (x/2)\ \text{CO}_2\text{(g)} \end{array} \right\}$$

Apa şi bioxidul de carbon sînt eliminaţi în aşa fel ca reacţia totală a sescvicarbonatului să se poată scrie în felul următor:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{NaHCO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} (1 + x/2)\ \text{Na}_2\text{CO}_3 + \\ + (x/2 + y)\ \text{H}_2\text{O (g)} + (x/2)\ \text{CO}_2\text{ (g)} \end{array} \right\}$$

Dacă o probă cîntărită de sescvicarbonat se încălzeşte la 250°C pînă la descompunere completă şi se determină greutatea reziduului, atunci:

$$\frac{\text{greutatea reziduului}}{\text{pierderea în greutate}} = \frac{(1 + x/2)\ (\text{GF Na}_2\text{CO}_3)}{(x/2 + y)\ (\text{GF H}_2\text{O} + (x/2)\ (\text{GF CO}_2)}$$

în care GF reprezintă greutatea substanţei după formulă. Valoarea numărului întreg x este cunoscută de la titrarea acid-bază, astfel încît expresia se poate rezolva pentru y.

MODUL DE LUCRU

Se curăţă două creuzete de porţelan şi se înseamnă cu cerneală specială. Aceste creuzete se curăţă cel mai bine prin frecare cu nisip curat, spălînd în final cu apă de la robinet şi la sfîrşit clătind cu apă distilată. Se încălzesc creuzetele într-un cuptor la 250°C timp de 50 min, ca să ne încredinţăm că creuzetele au această temperatură cel puţin în timpul prescris. Se scot creuzetele din cuptor, se pun într-un vas închis, se lasă să stea 30 min ca să ia temperatura camerei şi apoi se cîntăresc.

Se repetă acest ciclu specific pînă cînd creuzetele capătă greutatea constantă, adică pînă cînd două cîntăriri succesive concordă pînă la 0,3 mg.

În fiecare din creuzetele cîntărite se pun aproximativ 2 g de probă de sescvicarbonat de sodiu; apoi se cîntăresc exact creuzetele şi probele.

Se lasă probele pe plăcile pregătite. Probele se vor încălzi 18 ore la 250°C, imediat înaintea etapei următoare. La începutul acesteia se îndepărtează creuzetele din cuptor se lasă să stea 30 min într-un vas acoperit înainte de a le cîntări. Pentru a fi siguri că este bine stabilită greutatea constantă se repun creuzetele în cuptor la 250°C, timp de 50 min; apoi se răcesc şi se cîntăresc. Se repetă acest ciclu pînă cînd două cîntăriri succesive diferă între ele cu 0,3 mg.

Scanned with OKEN Scanner

Să se calculeze valoarea lui y pentru fiecare probă la un număr de cifre semnificative apropiate de datele experimentale; în calcul se va utiliza valoarea *întreagă* a lui x obţinută din rezultatele titrării.

INTREBĂRI

1. Care sînt valorile corecte pentru x şi y în formula $Na_2CO_3 \cdot xNaHCO_3 \cdot yH_2O$ pentru sescvicarbonatul de sodiu?

2. Indicaţi care din cele două metode, titrimetrică sau gravimetrică este mai bună pentru determinarea apei de hidratare în sescvicarbonatul de sodiu. Susţineţi-vă afirmaţia.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 10

ELECTROLIZA

Conductorii electrici se pot împărţi în două grupe principale:

1. O clasă de conductori metalici sau electronici, în care sarcina electrică este purtată de electronii mobili. În acest tip de transmitere a electricităţii, nu are loc nici o schimbare chimică care să însoţească trecerea curentului.

2. A doua clasă este cea de conductori electrolitici sau ionici (electroliţi). Aici sarcina electrică este purtată *atît* de ionii pozitivi *cît şi* de cei negativi prezenţi în conductor. La trecerea curentului, aceşti ioni migrează prin conductor.

Într-o experienţă electrolitică, sursa forţei electromotoare este în mod normal legată de conductorul ionic printr-o pereche de conductori metalici. Sarcina electrică intră şi iese din conductorul ionic prin electrozi. La interfaţa electrod-electrolit există o variaţie în modul de conducere a electricităţii de la electronic la ionic. Pentru a efectua acest transport de sarcină între aceste două medii, materialul din care este făcut electrodul poate reacţiona, respinge sau se poate combina cu electronii pentru a produce ioni în electrolit (electrodul activ) sau substanţa dizolvată se

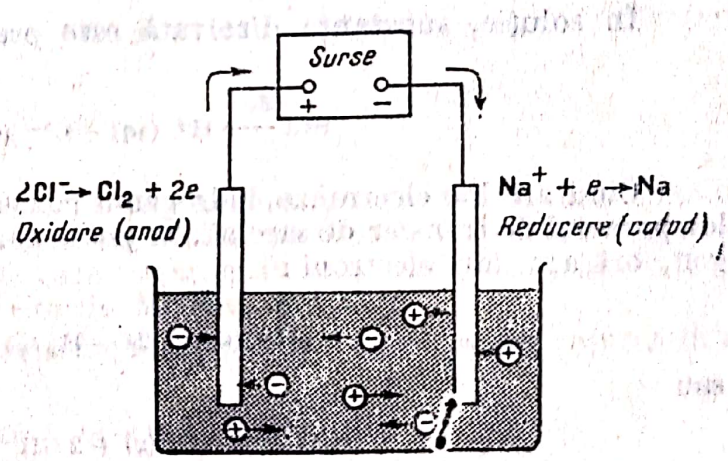


Fig. 10-1. Electroliza clorurii de sodiu topite.

poate supune unei reacţii electrochimice fără a se schimba materialul electrodului (electrod inert).

Un exemplu de celulă de electroliză constă din doi electrozi inerţi din cărbune introduşi în clorură de sodiu topită (temperatura de topire 808°C) cu o diferenţă de potenţial de circa 2 V aplicată între electrozi, ca în fig. 10-1.

Scanned with OKEN Scanner

Aceasta se reprezintă schematic astfel :

$$C/NaCl\ (topită)/C$$

în care / reprezintă interfaţa solid-electrolit.

Topitura conţine ioni de Na^+ şi de Cl^-. La electrodul conectat la *polul negativ al sursei*, procesul transferului de sarcină presupune *reducerea* ionului Na^+ :

$$Na^+ + e \rightarrow Na$$

Electrodul la care are loc reducerea se numeşte *catod*.

La electrodul conectat la *polul pozitiv al sursei*, transferul de sarcină electrică presupune *oxidarea* ionilor de Cl^-

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$$

Electrodul unde are loc oxidarea se numeşte *anod*.

Pe măsură ce electroliza continuă, are loc o continuă migrare a ionilor de Na^+ şi de Cl^- prin topitură, care înlocuiesc ionii epuizaţi la electrozii respectivi. Această mişcare a ionilor conduce curentul prin masa de electrolit.

Un alt exemplu constă din doi electrozi inerţi, din platină, introduşi într-o soluţie apoasă de HCl 0,1 M.

$$Pt/0{,}1\ M\ HCl\ (aq)/Pt$$

În soluţie, substanţa dizolvată este prezentă sub formă de ioni :

$$HCl \xrightarrow{H_2O} H^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$$

Cînd are loc electroliza, hidrogenul gazos se eliberează la catod avînd loc procesul de transfer de sarcină. Se poate considera că ori ionul de hidrogen, ori apa iau electroni :

$$2H^+\ (aq) + 2e \rightarrow H_2\ (g) \qquad (1)$$

sau

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2\ (g) + 2\ OH^-\ (aq) \qquad (2)$$

În fiecare caz rezultatul este acelaşi, soluţia care înconjoară electrodul devine din ce în ce mai puţin acidă (1) sau mai bazică (2) şi se degajă hidrogenul.

La anod procesul de transfer de sarcină în soluţie de HCl 0,1 M poate dezvolta clor :

$$2Cl^-\ (aq) \rightarrow Cl_2\ (g) + 2e$$

Scanned with OKEN Scanner

Totuşi, cînd reacţia continuă şi concentraţia ionilor de Cl^- (aq) descreşte, această reacţie devine din punct de vedere energetic din ce în ce mai nefavorabilă; eventual are loc un al doilea proces de transport de sarcină la care apa ia parte la fel de uşor:

$$2H_2O \rightarrow O_2\,(g) + 4H^+\,(aq) + 4e$$

şi atît clorul cît şi oxigenul se vor degaja simultan.

La electroliza unui electrolit este întotdeauna reală situaţia că sînt posibile mai multe reacţii pe un singur electrod. Au loc nu numai reacţiile electrodului cu substanţa dizolvată ci sînt posibile şi reacţiile solventului. Are loc întotdeauna acea reacţie care din punct de vedere energetic este mai favorabilă.

În tabelul 10-1 sînt prezentate unele celule tip împreună cu reacţiile care pot avea loc la electrozi.

Tabelul 10-1. Celule tipice cu reacţiile respective

Celula	Reacţia la anod	Reacţia la catod
Pt/0,1M H_2SO_4 (aq)/Pt	$2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e$	$2H^+(aq) + 2e \rightarrow H_2(g)$
Pt/0,1M NaOH (aq)/Pt	$4OH^- \rightarrow O_2(g) + 2H_2O + 4e$	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
Pt/0,1M Na_2SO_4(aq)/Pt	$2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e$	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
Pt/1M NaCl (aq)/Pt	$2Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e$	$2H_2O + 2e + 2OH^-(aq)$
Cu/0,1M H_2SO_4(aq)/Pt	$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e$	$2H^+(aq) + 2e \rightarrow H_2(g)$
Cu/0,1M $CuSO_4$ (aq)/Pt	$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e$	$Cu^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Cu(s)$
Pt/0,1M $FeSO_4$ (aq)/Pt	$Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e$	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$

Legile lui Faraday

Se ştie că o cantitate de substanţă depusă ca urmare a unui schimb chimic la un electrod este direct proporţională cu cantitatea de sarcină electrică care trece prin celulă. Legile care guvernează această dependenţă au fost pentru prima oară descoperite de Michael Faraday.

În general, reacţiile electrochimice la electrozi se pot reprezenta astfel:

$$Ox + ne \rightarrow Red \quad \text{(catod)}$$

şi

$$Red \rightarrow Ox + ne \quad \text{(anod)}$$

în care Ox şi Red se referă la substanţele oxidate, respectiv reduse, încît trecerea sarcinii electrice echivalente la n moli de electroni va produce o cantitate de schimb chimic în moli, reprezentată de o ecuaţie echilibrată.

Scanned with OKEN Scanner

S-a determinat printr-o experienţă exactă, că 1 mol de electroni este echivalent cu o sarcină de 96,487 culombi; această cantitate de electricitate se numeşte un „farad" şi se notează cu simbolul F. Un curent de 1 amper (A) timp de 1s reprezintă un transport de sarcină electrică de 1 culomb (C).

MODUL DE LUCRU

1. Se măsoară aproximativ 350 ml de soluţie apoasă de Na_2SO_4 1 M în fiecare din cele două pahare de cîte 400 ml. Se adaugă cîte trei picături albastru de bromtimol ca indicator în fiecare pahar, se potriveşte aciditatea fiecărei soluţii pentru a-i da o culoare verde intermediară ($pH = 7$). Ajustarea se face adăugînd, după caz, fie picături de soluţie de NaOH 0,1 M, fie soluţie de H_2SO_4 0,05 M, sub agitare energică.

2. Se umplu două biurete de gaz de 50 ml cu fiecare din soluţiile din pahare şi se montează biuretele de gaz, vertical, în pahare. Se umple un tub în formă de U cu soluţie şi se pune între cele două pahare, ca punte electrolitică. Ne vom asigura că nu au intrat bule de aer nici în biurete nici în tubul în formă de U. Se pun electrozii de platină, cîte unul în fiecare pahar, în aşa fel ca sîrma de platină să fie aşezată complet în biureta de gaz corespunzătoare.

3. Se deconectează alimentarea de putere de pe linia de curent alternativ, se conectează celula la sursă şi la rezistenţa reglabilă, după cum se arată în fig. 10-2.

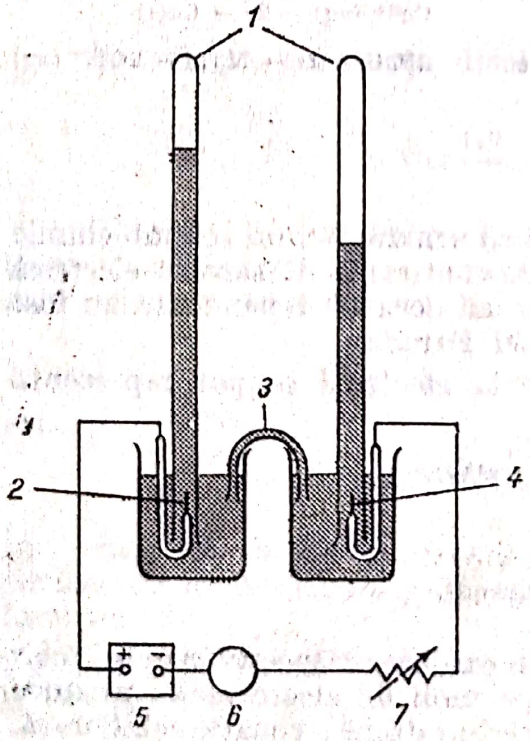


Fig. 10-2. Aparatul şi circuitul de electroliză Pt/Na_2SO_4 (aq) 1M/Pt. Semnul / reprezintă interfaţa solid-electrolit; semnul // reprezintă interfaţa electrolit-electrolit.

1 — biuretă de gaz; *2* — electrod de platină; *3* — tub în formă de U — sifon de legătură; *4* — electrod de platină (catod) *5* — sursă de curent; *6* — ampermetru; *7* — rezistenţă.

Scanned with OKEN Scanner

MĂSURI DE PREVEDERE

Pentru a produce corespunzător un curent electric constant, se utilizează alimentarea la *tensiune înaltă* (100 V tensiune continuă) *(de ce?)*.

Care este valoarea rezistenţei reglabile necesară să dea un curent de aproximativ 80 mA cu ajutorul sursei prevăzute?

Circuitul trebuie verificat de un specialist înainte de a conecta sursa cu linia de curent alternativ. *Nu se vor atinge electrozii şi nu se vor manevra celulele cît timp instalaţia este sub tensiune.*

4. Cu circuitul *deschis*, se lasă ca sursa de putere să se încălzească şi să se stabilizeze timp de 5 min. Se ajustează rezistenţa reglabilă la valoarea sa *maximă*. Pentru a începe electroliza, *se închide* circuitul şi se scade repede mărimea rezistenţei de reglare astfel încît curentul să fie de aproximativ 80 mA. Se va nota timpul şi se va înregistra curentul în fiecare 5 min în timpul electrolizei; nu se va umbla la rezistenţa de reglare.

În cursul evoluării electrolizei se va întocmi un grafic al curentului în funcţie de timp. Suprafaţa de sub curbă va corespunde produsului (curent) × (timp) şi va rezulta cantitatea de electricitate utilizată.

5. După exact 40 min se închide curentul şi se scoate tubul în formă de U. Se lasă conţinutul tubului U să se scurgă în pahar. Se va observa care pahar a conţinut electrodul conectat la polul pozitiv al sursei (anodul) şi care a conţinut electrodul conectat la polul negativ (catodul).

6. Pentru fiecare biuretă se va măsura volumul (V, ml) gazului la temperatura soluţiei în pahar. Trebuie să se admită că temperatura gazului din biuretă (T, °K) este aceeaşi cu cea din soluţie. Astfel se măsoară diferenţa între înălţimile nivelelor soluţiei (Δh, mm) în biuretă şi pahar şi se înregistrează presiunea atmosferică (P_{atm}, mm Hg).

Se va calcula presiunea totală a gazului prins în fiecare biuretă, se corectează pentru presiunea vaporilor de H_2O şi se determină numărul de moli de gaz produs la fiecare electrod din ecuaţia gazelor ideale $PV = nRT$ (v. Anexa capitolul A-2).

7. Se lasă ca conţinutul fiecărei biurete de gaz să se scurgă înapoi în paharul corespunzător, se clăteşte fiecare biuretă în paharul respectiv cu porţiuni de cîte 5 ml apă distilată. Se îndepărtează electrozii, clătind pe fiecare în paharul său, de cîte trei ori, cu cîte 2 ml de apă.

Scanned with OKEN Scanner

8. Se titrează întregul conţinut al fiecărui pahar cu o soluţie etalon de HCl 0,1 M sau cu o soluţie etalon [1] de NaOH 0,1 M, după cum este cazul, pînă la culoarea verde intermediară a bromtimolului, luat ca indicator. Se va utiliza o biuretă de 50 ml pentru substanţa cu care se face titrarea.

Din măsurarea funcţiei curent-timp, se calculează numărul de farazi de sarcina care trece în timpul electrolizei, şi se determină numărul de moli de oxigen şi de hidrogen produşi pe un farad la electrodul corespunzător.

Cum sînt aceste rezultate comparativ cu rezultatele teoretice aşteptate?

ÎNTREBĂRI

1. Reacţiile obişnuite ale electrodului sînt redate pentru fiecare celulă tip în tabelul 10-1. Daţi pentru fiecare din aceste celule, cîte un alt set imaginabil de reacţii de anod şi catod. De ce nu reuşesc aceste reacţii?

2. Într-o celulă tip

$$Pt/Na_2SO_4\ (aq)\ 0{,}1\ M/Pt$$

reacţiile obişnuite de electrod nu epuizează ionii din substanţa dizolvată ci implică solventul:

$$2H_2O \rightarrow O_2\,(g) + 4H^+\,(aq) + 4e \qquad \text{(anod)}$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2\,(g) + 2OH^-\,(aq) \qquad \text{(catod)}$$

Totuşi aceste reacţii nu merg prea departe în absenţa Na_2SO_4 dizolvat. Discuţii.

3. În celula

$$Pt/FeSO_4\ (aq)\ 0{,}1\ M/Pt$$

reacţia anodică obişnuită este:

$$Fe^{2+}\,(aq) \rightarrow Fe^{3+}\,(aq) + e \qquad \text{(anod)}$$

Dacă această reacţie are loc, cationul va merge la anod unde se oxidează. Care este forţa care acţionează pentru aducerea cationului la anod ca reacţia să aibă loc?

Mai daţi încă un exemplu de cation care migrează la anod pentru a fi oxidat.

---

[1]) Soluţia de NaOH se poate etalona faţă de biftalat de potasiu, cu fenolftaleină ca indicator. Soluţia de HCl se poate apoi etalona prin titrare cu soluţia de NaOH.

Scanned with OKEN Scanner

ATOMI
ŞI MOLECULE

Experienţa 11

ENERGII DE IONIZARE

Deoarece formarea legăturilor chimice presupune interacţiunea electronilor din atomi, înţelegerea comportării chimice cere cunoaşterea exactă a mărimii forţei cu care fiecare atom îşi are legaţi electronii şi cu care îşi atrage alţi electroni.

Energia de ionizare EI a unui atom este o măsură cantitativă pentru mărimea exactă a forţei cu care atomul îşi ţine electronii; energia de ionizare (prima) este minimul necesar să îndepărteze [1]) un electron dintr-un atom solitar (gazos) în starea sa fundamentală ca să formeze un cation solitar (gazos):

$$X\,(g) + EI \rightarrow X^+(g) + e \qquad (1)$$

Pentru atomii care conţin mai mult decît un singur electon, există energii de ionizare succesive corespunzătoare deplasării electronilor adiţionali. A doua energie de ionizare va corespunde la:

$$X^+\,(g) + EI \rightarrow X^{2+}\,(g) + e$$

Prima energie de ionizare este întotdeauna mai mică decît a doua, a doua mai mică decît a treia etc. Aceasta continuă pînă cînd sarcina ionului devine progresiv mai pozitivă şi electronii rămaşi sînt legaţi din ce în ce mai puternic.

Tendinţe în energia de ionizare

Energia de ionizare este una din puţinele proprietăţi fundamentale ale unui atom, care se poate măsura direct. Din acest motiv este important să se cunoască factorii esenţiali care influenţează această mărime.

Trebuie luate în considerare două forţe principale existente în atom; una din ele este forţa de atracţie dintre nucleu şi electronul care urmează a fi îndepărtat şi a doua, forţa de repulsie dintre acest electron şi ceilalţi electroni ai aceluiaşi atom.

O schemă relativ simplă va indica calea în care aceşti factori variază cu numărul atomic.

---

[1]) *EI* este energia necesară să îndepărteze electronul de la atomul stabil. Este întotdeauna o cantitate pozitivă care apare în ecuaţie în stînga semnului egal.

Scanned with OKEN Scanner

1. Electronii se găsesc în straturi sau învelişuri; aceste straturi se pot identifica cu ajutorul numărului cuantic principal al electronilor şi fiecare strat are o capacitate definită de a-şi ţine electronii. Electronii din stratul (straturile) interior (interioare) sînt mai aproape de nucleu şi deci atraşi mai puternic, în timp ce electronii din straturile mai periferice sînt mai distanţaţi. Trebuie să existe o corelaţie între mărimea atomului şi potenţialul de ionizare.

2. Stratul (straturile) interior *ecranează* electronii periferici de la sarcina nucleului. Electronul (electronii) periferici posedă o *sarcină nucleară efectivă* care este întotdeauna mai mică decît sarcina nucleară întreagă. Această ecranare nu este completă; chiar dacă există numai un singur electron în stratul exterior sarcina nucleară efectivă a acestui electron este mai mare decît +1, deoarece orbitalul electronului de pe stratul periferic pătrunde straturile interioare; straturile interioare şi exterioare se suprapun. Forţa cu care este legat un electron de pe un strat periferic de nucleu va depinde de sarcina nucleară efectivă şi de distanţa stratului periferic de nucleu.

3. Extinderea penetraţiei (pătrunderii) electronului (electronilor) din stratul periferic spre straturile interioare depinde de tipul orbitalului folosit de electronul din stratul periferic. Dacă orbitalii sînt în adevăr similari tipului de orbital al hidrogenului , *gradul de pătrundere* va descreşte în ordinea $s > p > d > f$ pentru electronii stratului periferic cu un număr cuantic principal dat. Astfel un electron s va fi mai greu de deplasat decît un electron p.

Factorii care influenţează potenţialul de ionizare se pot urmări în fig. 11-1 şi tabelul 11-1. Atomul de hidrogen are un singur electron $1s^1$; comportarea sa reprezintă o referinţă convenabilă.

Atomul de He are doi electroni $1s^2$; stratul exterior ($n = 1$) este ca şi al atomului de hidrogen. Totuşi, sarcina nucleară efectivă simţită de fiecare electron este acum +2, şi ambii electroni sînt strîns legaţi de nucleu.

Atomul de litiu are stratul interior populat $1s^2$ ceea ce ecranează efectiv electronul periferic $2s^1$ de nucleu. Electronul se deplasează uşor.

La beriliu, stratul exterior conţine doi electroni $2s^2$. Sarcina nucleară se măreşte peste aceea a litiului dar la ambii atomi ecranarea este de acelaşi tip, dată de stratul interior $1s^2$. De aceea, sarcina nucleară efectiv simţită de fiecare electron din stratul periferic la beriliu este mai mare decît la litiu; beriliul este mai greu de ionizat.

La bor, stratul exterior conţine acum trei electroni ($2s^2$, $2p^1$). Electronul p nu pătrunde în stratul interior cu aceeaşi intensitate ca electronii s. Sarcina nucleară efectiv simţită de fiecare din aceşti electroni periferici este mai mare decît în cazul beriliului, însă efectul general este astfel încît borul şi beriliul necesită aproximativ aceeaşi energie de ionizare.

La C, N, O, F şi Ne stratul exterior conţine din ce în ce mai mulţi electroni p. Sarcina nucleară efectivă resimţită de fiecare din electronii stratului exterior creşte în cadrul seriilor şi ca rezultat electronii stratului exterior sînt legaţi din ce în ce mai strîns. Neregularităţi minore în tendinţă sînt asociate cu stabilitatea orbitalilor populaţi şi semipopulaţi.

Scanned with OKEN Scanner

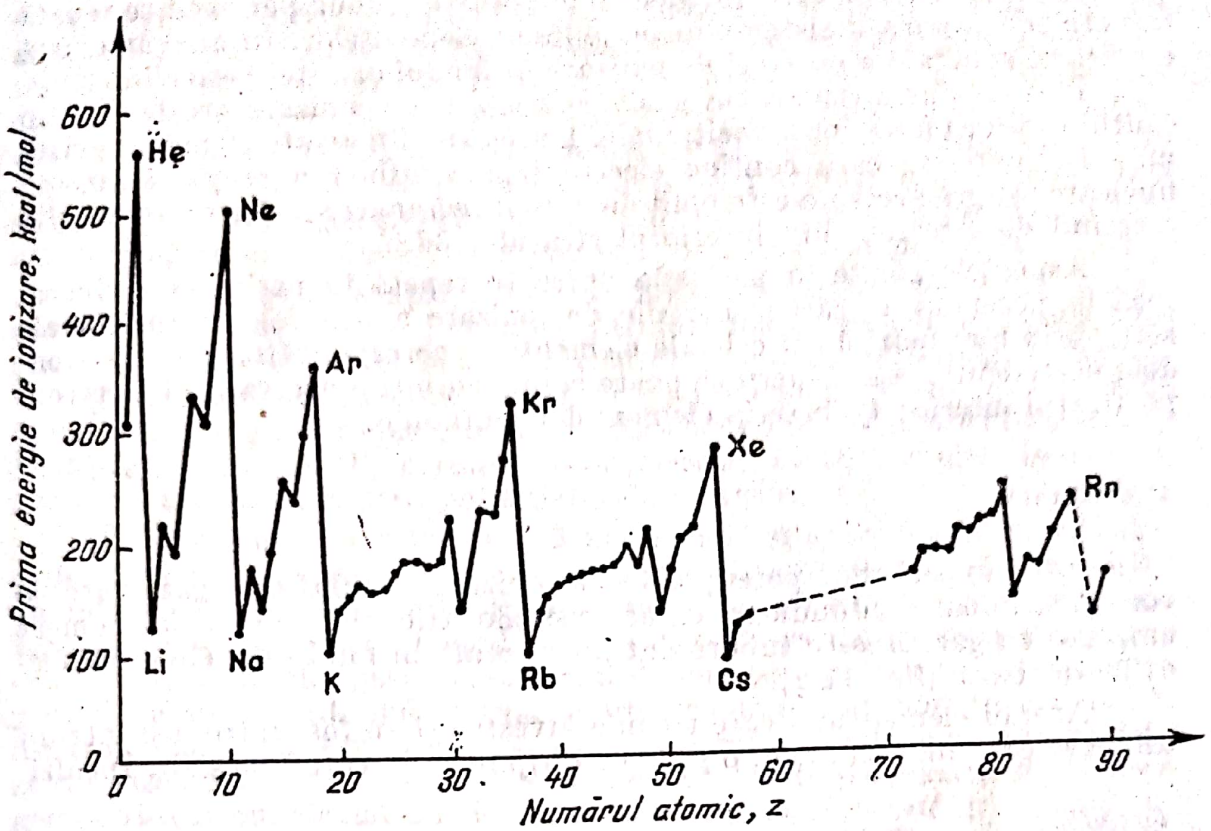


Fig. 11-1. Primele energii de ionizare ale elementelor.

Tabelul 11-1

Elementul	Sarcina nucleară	Distribuția electronilor	Sarcina nucleară efectivă [1]	*EI* eV
H	1	$(1s^1)$	1	13,6
He	2	$(1s^2)$	2	24,6
Li	3	$(1s^2)$ $(2s^1)$	1,30	5,4
Be	4	$(1s^2)$ $(2s^2)$	1,95	9,3
B	5	$(1s^2)$ $(2s^2, 2p^1)$	2,60	8,3
C	6	$(1s^2)$ $(2s^2, 2p^2)$	3,25	11,3
N	7	$(1s^2)$ $(2s^2, 2p^3)$	3,90	14,5
O	8	$(1s^2)$ $(2s^2, 2p^4)$	4,55	13,6
F	9	$(1s^2)$ $(2s^2, 2p^5)$	5,22	17,4
Ne	10	$(1s^2)$ $(2s^2, 2p^6)$	8	21,6

[1]) Pentru calcularea „sarcinii nucleare efective" vezi M. D. Day și J. Selbin, Teoretical Anorganic Chemistry Reinhold Publishing Corp. New York, 1962, p. 106.

Scanned with OKEN Scanner

Comportarea pe care am găsit-o în această a doua perioadă se repetă în perioada a treia a sistemului periodic al elementelor. În adevăr există o creştere generală a energiei de ionizare în lungul oricărei perioade.

În perioada a patra s-a găsit că energia de ionizare creşte lent în cadrul seriilor metalelor tranziţionale. La fiecare din aceste elemente există un strat exterior care conţine electronii $4s$: influenţa creşterii sarcinii nucleare asupra acestora este mult deviată de ecranarea datorită numărului crescînd de electroni din interiorul stratului $3d$.

Aspectele găsite în perioada patra se repetă în perioada a cincea, însă în perioada a şasea energiile de ionizare a metalelor tranziţionale sînt puţin mai mari decît cele ale elementelor corespunzătoare din perioadele precedente. Acest lucru se poate corela cu introducerea a 14 electroni pe stratul inferior $4f$ în seria elementelor lantanide.

APARATURĂ

În această experienţă, potenţialele de ionizare a diferitelor gaze rare se vor determina studiindu-se caracteristicile triodelor aflate în comerţ umplute cu gaz. Aceste tuburi sînt încorporate în unul din cele două circuite de bază (fig. 11-2).

Atomii elementului care trebuie investigaţi au fost introduşi într-un tub care cuprinde un anod, o grilă de dirijare şi un catod încălzit. Încălzi-

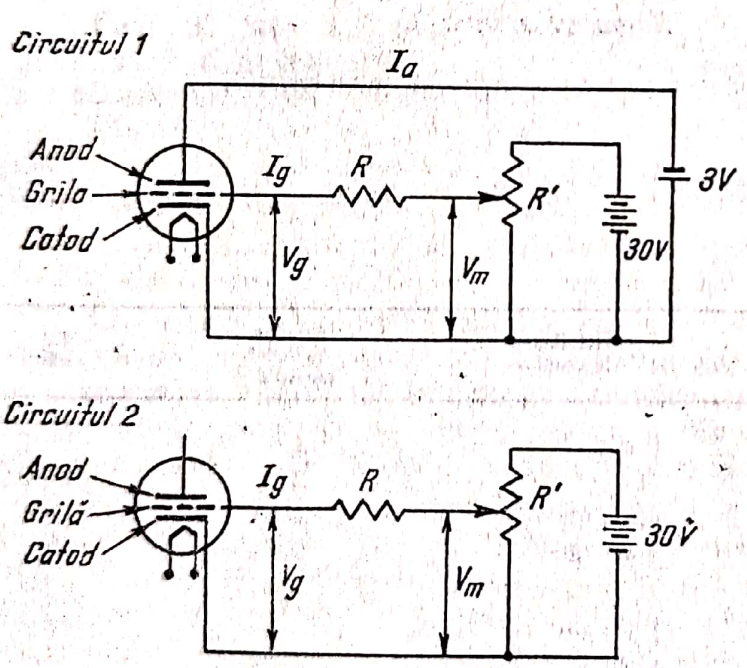


Fig. 11-2. Aparat pentru măsurarea potenţialelor de ionizare :

I_a – curent anodic; I_g – curent de grilă; V_g – voltajul grilei; V_m – voltmetru; R' – rezistenţa variabilă; R – rezistenţa protectoare fixă.

torul furnizează energia iar electronii sînt emişi (eliberaţi) termoionic din catodul metalic. Dacă se aplică un potenţial la grila de dirijare astfel încît să fie *pozitiv* faţă de catod, aceşti electroni emişi termoionic se vor accelera spre grilă cu un gradient potenţial şi vor căpăta energie cinetică. Energia cinetică variază după potenţialul aplicat la grilă şi se exprimă

Scanned with OKEN Scanner

convenabil în electronii volți eV, în care un electron volt reprezintă energia cîștigată de un electron (sarcină elementară) cînd este accelerat de o diferență de potențial de un volt. În această experiență, potențialul accelerator aplicat la grilă V_g crește continuu variind acceleratorul de priză R'. Inițial, electronii vor avea energie insuficientă ca să ionizeze gazul. Totuși, în cele din urmă, cînd V_g crește, electronii capătă suficientă energie cinetică să ionizeze atomii gazoși prin impact electronic. Voltajul necesar pentru accelerare, ca să producă ionizarea, este ionizarea potențială **IP**.

În circuitul *1* se aplică un mic potențial negativ pe placă sau pe anod. Astfel, înainte de ionizarea gazului, foarte puțini electroni care trec prin grilă vor ajunge la anod iar curentul anodic va fi extrem de mic. Totuși, la ionizarea gazului, ionii pozitivi produși în cursul procesului de ionizare vor migra spre placa negativată, crescînd brusc curentul anodic I_a. Voltajul accelerator V_g corespunzător acestui curent anodic crescut va constitui o măsură pentru potențialul de ionizare.

În circuitul *2*, anodul se lasă neconectat și schimbarea în curentul grilei I_g se notează atunci cînd voltajul grilei începe să crească treptat V_g. Înainte de a se atinge potențialul de ionizare, va exista un curent care trece prin circuitul grilei cînd electronii sînt accelerați spre grilă [1]). O dată ce V_g a crescut peste potențialul de ionizare, pentru fiecare ciocnire a unui electron cu atomul de gaz, se produce un alt ion pozitiv sau un alt electron. La rîndul său electronul este accelerat și produce alt ion pozitiv și un electron. Astfel, îndată ce a început ionizarea, există o creștere geometrică a numărului de electroni care curg în circuitul grilei cînd V_g crește, adică I_g crește mai repede cu creșterea lui V_g. Din nou, valoarea lui V_g corespunzătoare acestui curent de schimb corespunde lui **IP** a gazului.

În unele din circuite, voltajul grilei nu se poate citi direct deoarece există un rezistor R în circuitul grilei așezat între voltmetru și grilă. Conform legii lui Ohm, există o cădere de voltaj în rezistor :

$$V_R \text{ (volți)} = I_g \text{ (amper)} \times R \text{ (ohm)}$$

(v. Anexa, capitolul A-4).

Pentru a se obține voltajul real al grilei, trebuie să se facă o corecție la citirile voltmetrului și anume :

$$V_g = V_m - I_g R$$

MODUL DE LUCRU

Pentru examinare avem la dispoziție cinci gaze diferite. Se va pregăti pentru fiecare gaz șasiul pe care se va monta tubul și alimentarea cu forță. Se vor folosi voltmetrul și ampermetrul care să fie adecvate șasiului corespunzător.

---

[1]) Experiența arată că într-un tub vidat, curentul grilei variază cu voltajul grilei pînă a 3/2 din putere ($I_g \sim V_g^{3/2}$).

Scanned with OKEN Scanner

Diagrama [1] circuitului pentru tubul respectiv şi pentru alimentarea cu forţă este indicată pe fiecare şasiu. Se va trasa circuitul în maculator şi se va nota cum diferă faţă de circuitele fundamentale *1* şi *2*. Pe fiecare diagramă se va indica:

1. Polaritatea potenţialului accelerator, V_g
2. Direcţia de deplasare a electronului prin circuitul grilei şi prin circuitul anodului, dacă este cazul.

Cu şasiul deconectat de la alimentarea de 110 V, se leagă voltmetrul şi ampermetrul la fişa şasiului, roşu la roşu (pozitiv) şi negru la negru (negativ). Se pune butonul de alimentare cu forţa în poziţia „închis" şi se aşază rezistenţa variabilă în aşa fel ca potenţialul V_g de accelerare să fie în poziţia zero (învîrtire completă spre stînga). Nu se va conecta şasiul pînă cînd nu s-a verificat ansamblul.

Se întoarce butonul de alimentare la „deschis", se lasă 1 min să se încălzească (voltajul este pus pe zero). Treptat se răsuceşte rezistenţa variabilă în direcţia rotirii acelor unui ceasornic, făcînd citirile voltajului şi curentului după cum o cere fiecare caz. În fiecare caz se continuă măsurarea voltajului şi a curentului pînă cînd rezistenţa variabilă este complet întoarsă în sensul acelor unui ceasornic.

1. *Heliu.* Se creşte treptat voltajul, făcînd citirile la interval de fiecare 2 V pînă la 22 V şi apoi la intervale mai mici (0,1 — 0,3 V) pînă cînd are loc o creştere rapidă a curentului. Se repetă procedeul pînă cînd se obţin citiri sigure. Se revine la voltajul zero şi se închide alimentarea cu forţă.

Se va reprezenta grafic I_a faţă de V_g şi se va extrapola pînă la $I_a = 0$. Valoarea corespunzătoare a lui V_g este **IP.**

---

2. *Neon.* Se creşte voltajul treptat şi se fac citiri la intervale de 2 V pînă la 20 V apoi la intervale mai mici (0,1 — 0,2 V). Se repetă procedeul pînă cînd se obţin citiri sigure. Se readuce voltajul la zero şi se închide alimentarea cu forţă.

Pentru a se determina **IP,** se reprezintă grafic $I_g^{2/3}$ faţă de V_g şi se extrapolează ambele ramuri ale curbei. Valoarea lui V_g la intersecţie este **IP.**

---

3. *Argon.* Se creşte voltajul lent, făcînd citirile la intervale de 2 V pînă la 14 V şi apoi la intervale mai mici (0,1 — 0,3 V). Se repetă procedeul pînă cînd citirile obţinute sînt sigure. Se readuce voltajul la zero şi se închide alimentarea cu forţă.

---

[1]) B. Dineen şi R. S. Nyholm, J. Roy, Inst. Chem., **110** (aprilie), 1963.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a se determina **IP** se reprezintă grafic $I_a^{2/3}$ față de V_a și se extrapolează cele două ramuri ale curbei. Valoarea lui V_a la intersecție reprezintă **IP.**

4. *Kripton.* Se crește voltajul lent, se fac citiri la intervale de 2 V pînă la 12 V, și apoi la intervale de 0,1 — 0,3 V. Se repetă procedeul pînă se obțin citiri sigure. Se readuce voltajul la zero și se întrerupe alimentarea cu forță.

Pentru a se determina **IP,** se va reprezenta grafic $I_a^{2/3}$ față de V_a și se extrapolează cele două ramuri ale curbei. Valoarea lui V_a la intersecție este chiar **IP.**

5. *Xenon.* Se crește voltajul lent, făcîndu-se citiri la intervale de 2 V pînă la 10 V, și apoi la intervale de 0,1 V, pînă cînd curentul crește brusc și citirile de voltaj descresc. Se repetă procedeul pînă se obțin citiri sigure. Se readuce voltajul la zero și se întrerupe alimentarea cu forță.

IP este voltajul cel mai mare atins înainte de creșterea curentului.

ÎNTREBĂRI

1. Se va indica structura electronică în starea fundamentală pentru fiecare din elementele He, Ne, Ar, Kr și Xe. Se va arăta tendința lui **IP** din valorile experimentale obținute față de structurile gazelor respective.

2. Să se dea o explicație pentru fiecare din următoarele

a). Prima *EI* a Ga este mai mică decît *EI* a Zn.

b). Prima *EI* a Ga este aproape egală cu prima *EI* a Al.

c). Pe cînd diferența între prima *EI* și a doua *EI* a Be este foarte mare, creșterea între a doua și a treia *EI* este mult mai mare.

d). Prima *EI* a Be este mai mare decît prima *EI* a Li, însă a doua *EI* pentru Li este mai mare decît a doua *EI* a Be.

e). Prima *EI* a oxigenului este cu foarte puțin mai mică decît prima *EI* a N.

f). Prima *EI* a Zr este aproximativ aceeași cu prima *EI* a Hf.

g). Prima *EI* a Sc este foarte puțin mai mare decît prima *EI* a Ca.

h). Prima *EI* prezintă o descreștere în ordinea Fe, Co, Ni.

3. Energiile de ionizare sînt frecvent exprimate în kcal/mol (kilocalorii pe mol) (v. fig. 11-1).

Care este relația dintre electrovolți pe atom și kilocalorii pe mol?

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 12

SPECTRELE DE EMISIE ALE HIDROGENULUI ŞI SODIULUI

Una din experienţele cele mai importante care contribuie la înţelegerea structurii electronice a unui atom este spectrul de emisie şi de absorbţie.

Dacă sistemul de atomi al unui element este excitat printr-o descărcare electrică, sistemul emite lumină, dar numai de o anumită lungime de undă, corespunzătoare fotonilor de energie caracteristică. Spectrele de emisie sînt complicate dar caracteristice pentru fiecare element în parte.

S-a găsit de asemenea că sistemul de atomi neexcitaţi va absorbi radiaţia, dar numai de o anumită lungime de undă caracteristică. Spectrul de absorbţie este mai simplu decît spectrul de emisie, însă lungimile de undă care sînt absorbite apar toate în spectrul de emisie.

Atomul de hidrogen

Prima corelaţie generală a spectrelor de emisie a hidrogenului a fost făcută de Rydberg în 1890. El a găsit că numerele de undă[1] $\bar{\nu}$ ale spectrului caracteristic se pot reprezenta exact cu ajutorul ecuaţiei:

$$\bar{\nu} = R\left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right] \qquad (n_i > n_f)$$

în care R este o constantă şi n un număr întreg, care variază de la o valoare iniţială (n_i) pînă la o valoare finală n_f, cu $n_i > n_f$. Lungimile de undă emise sînt grupate în grupe sau serii, fiecare serie fiind caracterizată de o anumită valoare pentru n_f şi valori consecutive întregi pentru n_i.

Această relaţie simplă care exprimă fenomenele experimentale printr-o ecuaţie matematică au fost urmate de o logică inductivă. În cele din urmă, s-a emis o teorie care explică observaţiile.

Deoarece numai radiaţia corespunzătoare fotonilor de energie caracteristică este emisă sau absorbită de un sistem de atomi de hidrogen, s-a dedus că atomul de hidrogen are nivele de energie definite, asociate

---

[1]) λ (lambda) = lungime de undă; ν (niu) = frecvenţa; c = viteza luminii, $\bar{\nu}$ = (niu barat) = număr de undă

$\lambda\nu = c = 3{,}00 \times 10^{10}$ cm. s^{-1}; $\bar{\nu} = 1/\lambda$ (numărul de undă pe centimetru)

cu această radiație. S-a postulat că aceștia corespund cu nivelele de energie ale unui electron extranuclear. Spectrele de absorbție rezultă atunci cînd electronul interacționează cu un foton care are exact atîta energie, egală cu cea necesară să ridice electronul la un nivel mai înalt de energie; spectrele de emisie rezultă cînd electronul cade de la un nivel de energie mai înalt la un nivel mai coborît, eliberînd energia în formă de foton, de o lungime de undă caracteristică.

O diagramă simplă energie-nivel pentru electronul din atomul de hidrogen este redată în fig. 12-1.

Energiile indicate sînt numai acelea admise pentru electron; aceste nivele de energie sînt numerotate în serii cu un număr cuantic principal n.

Cînd electronul este în stare inferioară de energie ($n = 1$) atomul se găsește în stare „neexcitată" sau „fundamentală". Electronul are totuși energie, dar aceasta este cea mai mică energie pe care o poate avea cînd

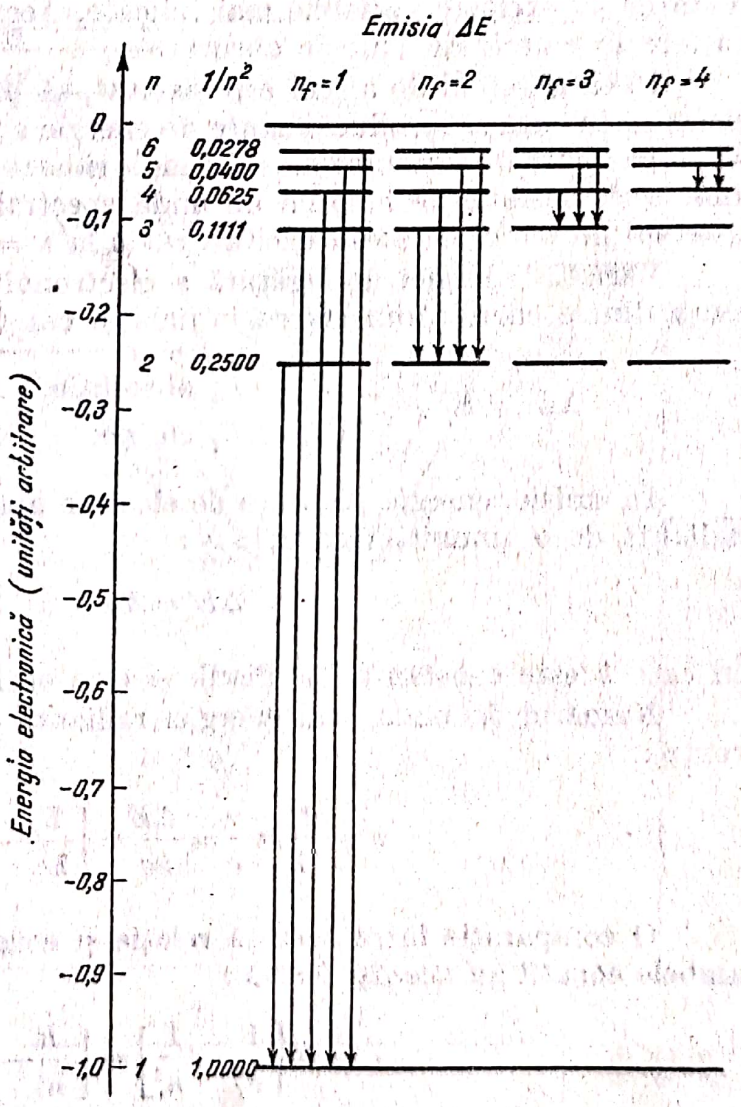


Fig. 12-1. Diagrama energie-nivel de hidrogen.

Scanned with OKEN Scanner

este asociat cu nucleul. Electronul poate de asemenea să existe într-un număr de stări de „excitare" posibile ($2 \leqslant n \leqslant \infty$). Este posibil să se deplaseze electronul complet din atom ($H \cdot \rightarrow H^+ + e$); însă pentru a realiza acest lucru, plecînd de la starea fundamentală, ar fi necesară o energie egală sau mai mare decît diferenţa dintre $n = 1$ şi $n = \infty$ stări.

S-a găsit că este convenabil să se stabilească scara energiilor electronilor pe o cale anumită. Ca referinţă se consideră că energia unui electron în nemişcare, liber ($n = \infty$) este arbitrar egală cu zero. În stare legată (n finit) electronul are energie mai mică; energia devine crescător negativă dacă descreşte n (mai negativ = mai puţin pozitiv). Un electron liber poate avea energie pozitivă în forma de mişcare.

Un sistem de atomi în stare fundamentală poate absorbi radiaţie. Pentru a fi absorbită, radiaţia trebuie să aibă un număr de cuante de energie exact egal cu diferenţa de energie dintre starea cea mai joasă şi stările de excitare variabile mai ridicate. Aceste tranziţii în sistem dau naştere la *o serie* de linii de absorbţie.

Dacă sistemul de atomi este excitat, să presupunem de o descărcare electrică în care se produc cuante de energie adecvate, sistemul de atomi se va găsi într-o varietate de stări mai ridicate. Fig. 12-2 arată originea unor serii posibile de lungimi de undă spectrale emise care au loc cînd sistemul de atomi de sodiu excitaţi revin la $n = 1, 2, 3, \ldots$ nivele.

Variaţia energiei de legătură a electronului ΔE este egală cu diferenţa dintre energia din starea iniţială şi cea finală:

$$\Delta E = E_f - E_i \begin{cases} E_f > E_i \text{ absorbţie}, & \Delta E \text{ este pozitiv} \\ E_f < E_1 \text{ emisie}, & \Delta E \text{ este negativ} \end{cases}$$

În emisie, energia pierdută de electron apare ca o cuantă de energie radiantă de o anumită frecvenţă ν:

$$\Delta E = h\nu$$

în care h este constanta lui Plank şi este egală cu $6{,}62 \times 10^{-27}$ erg. s.

Numărul de undă $\bar{\nu}$ al energiei radiante este proporţional cu frecvenţa:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\Delta E}{hc} = \left[\frac{E_f}{hc} - \frac{E_i}{hc}\right]$$

O comparaţie între această relaţie şi ecuaţia lui Rydberg arată că ambele ecuaţii au aceeaşi formă:

$$\bar{\nu} = R\left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right] = \left[\frac{R}{n_f^2} - \frac{R}{n_i^2}\right]$$

Scanned with OKEN Scanner

astfel încît energia electronului într-o stare oarecare cu un număr cuantic principal, n, este proporţională cu $1/n^2$:

$$\frac{E_n}{hc} = \frac{R}{n^2}, \quad E_n = \frac{Rhc}{n^2}$$

Examinarea spectrelor de emisie ale atomului de hidrogen cu instrumente cu mare putere de rezoluţie a arătat o structură „fină"; în general liniile spectrale se formează în grupe de spaţiu restrîns.

Interpretarea acestora indică faptul că nivelele principale de energie sînt în adevăr scindate în una sau mai multe subnivele. Aceste subnivele sînt determinate de un număr cuantic secundar l, care poate avea valori întregi, inclusiv zero pînă la $n - 1$, în care n este numărul cuantic principal al subnivelului. Literele s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$) şi f ($l = 3$) etc.

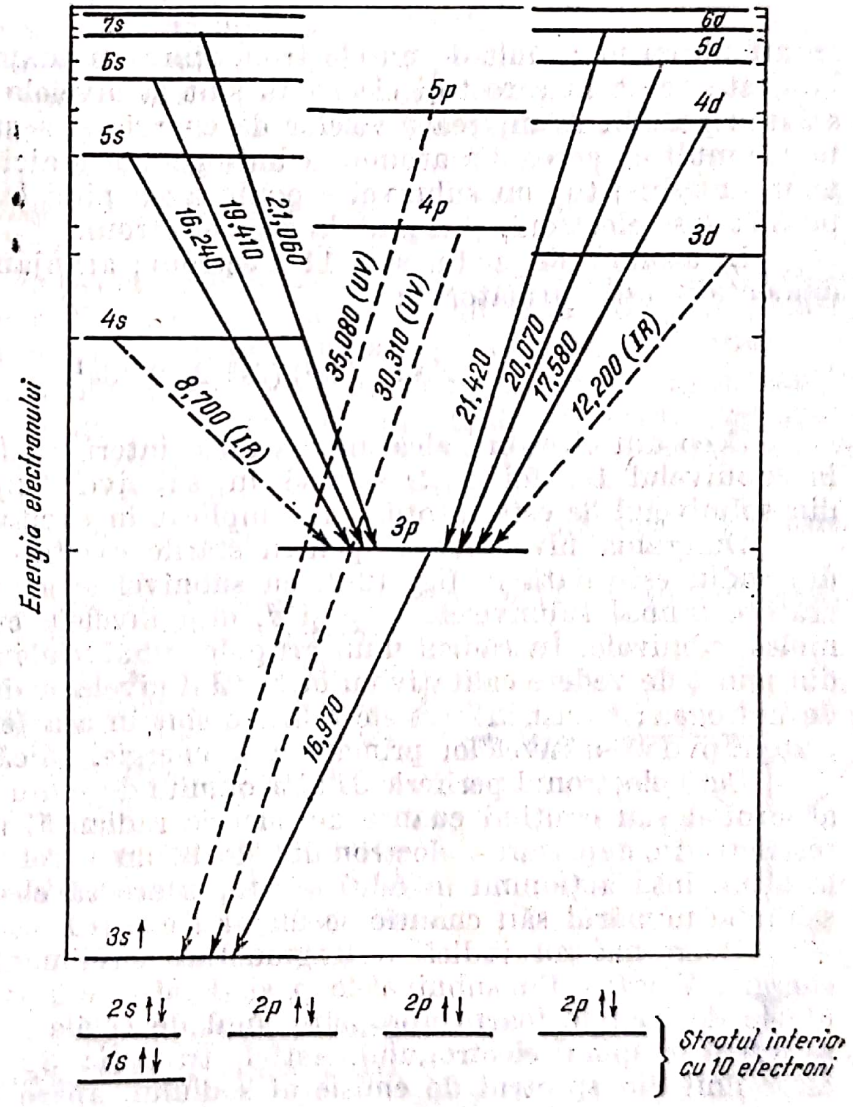


Fig. 12-2. Spectrul de emisie al atomului de sodiu. Sînt indicate numerele de undă corespunzătoare suprafeţei de tranziţie.

Scanned with OKEN Scanner

sînt folosite curent ca să indice subnivelele. Astfel, subnivelele în primele trei nivele de energie sînt indicate în modul următor:

n (număr cuantic principal)	l (număr cuantic secundar) 0	1	2
1	$1s$		
2	$2s$	$2p$	
3	$3s$	$3p$	$3d$

Atomi cu mai mulți electroni. Atomul de sodiu

În atomii cu mai mult de un electron, starea fundamentală cea mai stabilă este aceea în care toți electronii sînt la nivelele de energie cele mai scăzute posibil. Aranjarea nivelelor de energie și a subnivelelor seamănă foarte mult cu aceea din atomul de hidrogen, însă aici capacitățile electronilor sînt diferite; un subnivel s poate avea pînă la doi electroni, iar p pînă la șase electroni, și d pînă la zece electroni.

În atomul de sodiu sînt 11 electroni; aranjamentul în stare fundamentală este următorul:

$$\text{Na}: \quad (1s^2)\,(2s^2\ 2p^6)\ (3s^1)$$

Zece din electroni alcătuiesc stratul interior; din cei zece, doi sînt în subnivelul $1s$, doi în $2s$ și șase în subnivelul $2p$. Singurul electron din subnivelul $3s$ este întotdeauna implicat în excitare.

Diagrama nivel-energie pentru stările excitate ale electronului $3s$ din sodiu este dată în fig. 12-2, cu subnivelele grupate după tip. Sînt arătate numai subnivelele s, p și d, deși nivelele cu $n > 3$ conțin mai multe subnivele. În cadrul unui grup de subnivele, intervalul este similar din punct de vedere calitativ cu intervalul nivelelor de energie din atomul de hidrogen; totuși intervalele relative sînt în așa fel, că există în sodiu o suprapunere a nivelelor principale de energie, adică $4p > 3d > 4s$.

Cînd electronul periferic $3s$ al atomului de sodiu suferă o schimbare, absorbind sau emițînd cuante de energie radiantă, rezultă că nu există restricție în deplasarea electronului de la un nivel de energie principal la altul, însă acționînd în felul acesta, apare că electronul trebuie să-și schimbe numărul său cuantic secundar l cu $+1$ sau -1.

Diagrama nu indică o fragmentare suplimentară a nivelelor de energie. Fiecare din subnivelele p și d este de fapt fragmentat în două nivele de energie foarte apropiate unul de celălalt; interpretarea fizică se referă la spinul electronului. Astfel, tranziția $3p \rightarrow 3s$, ca și în cazul altor linii din spectrul de emisie al sodiului, apare ca un dublet, adică

Scanned with OKEN Scanner

două linii ale căror lungimi de undă sînt foarte apropiate şi care se pot rezolva numai de un simplu spectroscop. Dubletul reprezintă o tranziţie de la cele două nivele foarte puţin distanţate la unicul nivel inferior.

MODUL DE LUCRU

În această experienţă se examinează spectrele diferitelor surse, folosind un spectroscop simplu cu reţea.

Se cercetează spectroscopul. De notat:

1. Telescopul colimator este prins rigid pe loc. Este prevăzut cu o fantă de intrare, reglabilă; deschiderea optimă a fantei va depinde de intensitatea liniei care se află sub observaţie. Există o lentilă pentru aranjarea focarului imaginei fantei pe grilă.

2. Reţeaua se montează pe o masă care se poate desface şi roti liber. Reţeaua se aliniază în aşa fel ca axa verticală a acesteia să fie perpendiculară pe fasciculul incident de lumină.

3. Telescopul obiectiv este mobil, dar se poate fixa rigid într-un loc. Poziţia sa relativă faţă de masa reţelei se poate citi pînă la o precizie de 0,1° pe vernierul fixat pe telescopul obiectiv. (Există lentile de reglare pentru a se obţine o imagine clară.)

Se vor face observaţii asupra diverselor surse într-o încăpere întunecoasă; altă sursă de lumină tulbură emisia.

1. *Centrarea.* Reţeaua trebuie aşezată într-un plan perpendicular pe fasciculul incident. Se roteşte masa pînă cînd grila este aproximativ normală pe telescopul colimator. Se fixează masa în această poziţie.

Folosind ca sursă o lampă de wolfram, se aşază telescopul în aşa fel încît să fie centrat pe imaginea nedifractată a fantei de intrare. Se aranjază fanta şi elementele de focalizare pentru a căpăta o imagine bine conturată. Se va citi vernierul cu aproximaţie de 0,1°.

Se roteşte telescopul obiectiv în sensul acelor unui ceasornic *exact* de 90°, apoi se fixează.

Se desface masa grilei şi se roteşte în sens invers acelor unui ceasornic (cu aproximativ 45°) pînă cînd imaginea fantei reflectată pe suprafaţa din faţă a grilei este iar centrată în telescopul obiectiv. În această poziţie grila va fi întoarsă cu un unghi exact de 45° faţă de fasciculul de lumină incident, cum se arată şi în fig. 12-3.

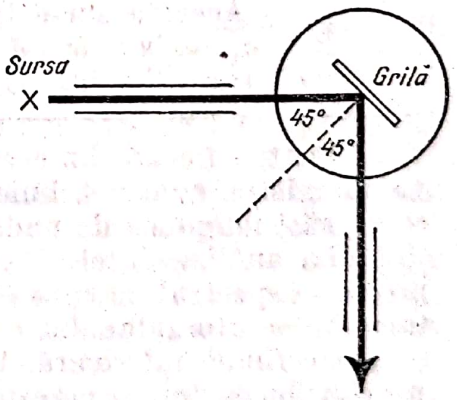


Fig. 12-3.

Se citeşte pe vernier cu aproximaţie de 0,1°; apoi se roteşte masa grilei în sensul acelor unui ceasornic cu *exact* 45°. Se fixează masa în această poziţie. Grila va fi acum normală pe fasciculul incident de lumină.

Se roteşte telescopul obiectiv aşa ca să fie centrat pe imaginea nedifractată a fantei

Scanned with OKEN Scanner

de intrare, se citeşte apoi vernierul cu o aproximaţie de 0,10°. Această citire corespunde la unghiul zero de difracţie.

2. *Calibrarea (spectrul mercurului).* Se observă spectrul sursei unei lămpi de mercur.

MĂSURI DE PREVEDERE

Această sursă este bogată în radiaţii ultraviolete. Nu se vor expune ochii la radiaţia directă a sursei, dacă nu este nevoie.

Se va observa spectrul de *ordinul întîi* în sensul rotirii acelor unui ceasornic la fasciculul nedifractat, focalizînd pe rînd pentru fiecare din liniile emise. Pentru fiecare linie se va citi pe vernier cu o aproximaţie de 0,1° şi se va determina prin diferenţă unghiul de difracţie θ.

Liniile principale emise de sursa de mercur în spectrul vizibil au următoarele lungimi de undă, λ, în $m\mu$: 404,7; 407,8; 435,8 (purpuriu strălucitor), 546,1 (verde strălucitor) şi 577,0 şi 579,1 (dubletul galben).

Se trasează o curbă, $\sin\theta$-lungimea de undă (λ) potrivită pentru spectrul mercurului. Se va trasa cea mai dreaptă linie prin punctele găsite experimental.

Se va arăta că relaţia $n\lambda/d = \sin\theta$ se aplică la lumina incidentă paralelă, normală pe reţea, în care n este ordinul imaginei şi d este intervalul liniilor pe reţea.

Care este valoarea lui d pentru reţeaua utilizată?

De ce se preferă pentru o curbă de calibrare un grafic $\sin\theta - \lambda$ faţă de un grafic $\theta - \lambda$?

---

3. *Spectrul hidrogenului.* Se va observa spectrul lămpii de hidrogen ca sursă.

MĂSURI DE PREVEDERE

Această sursă lucrează la un voltaj extrem de înalt, 3 000 V. *Este o tensiune letală.* Nu atingeţi tubul care conţine sursa, conductorii sau alimentarea cu forţă.

Pentru fiecare linie se va citi vernierul cu aproximaţie de 0,1°, se va înregistra culoarea liniei, se va determina unghiul de difracţie θ şi se va găsi lungimea de undă a liniei din curba de calibrare.

La analiza datelor este posibil să se decidă asupra tranziţiilor cuprinse în spectrul de emisie în vizibil. Seria de linii din vizibil corespunde tranziţiilor atomului dintr-o serie de stări iniţiale superioare la o stare oarecare finală inferioară. Problema este să se determine o valoare a lui n_f şi valorile lui n_i corespunzătoare fiecărei linii ($\bar{\nu}_1 < \bar{\nu}_2 < \bar{\nu}_3$ etc.) în serie.

Scanned with OKEN Scanner

Forma ecuației Rydberg este în așa fel că reprezentarea lui $\bar{\nu}$ în funcție de valoarea corespunzătoare a lui $1/n_i^2$ dă o linie dreaptă cu înclinarea $-R$ și cu intersecția R/n_f^2:

$$\bar{\nu} = \frac{R}{n_f^2} - \frac{R}{n_i^2}$$

Astfel raportul de intersectare a pantei este egal cu $-n_f^2$. Există o serie apropiată de modele (a, b, c etc.) bazate pe valori diferite posibile ale lui n_f.

	n_f	Tranziție $\bar{\nu}_1 < \bar{\nu}_2 < \bar{\nu}_3$	Înclinare	Intersecție
a)	1	$1\to1$, $3\to1$, $4\to1$,...	$-R$	$R/1^2$
b)	2	$3\to2$, $4\to2$, $5\to2$,...	$-R$	$R/2^2$
c)	3	$4\to3$, $5\to3$, $6\to3$,...	$-R$	$R/3^2$
	.			
	.			
	.			
	n	$(n+1)\to n$ etc.	$-R$	R/n^2

Pentru a ne asigura care din aceste modele se apropie cel mai mult de datele experienței, să se reprezinte grafic următoarele diagrame pentru a corela valorile experimentale ale lui ν cu valorile posibile ale lui n_i^2. Se vor lua în considerare numai primele trei modele a, b, c.

a) $n_f = 1$	b) $n_f = 2$	c) $n_f = 3$
$\bar{\nu}_1$ față de $1/2^2$	$\bar{\nu}_1$ față de $1/3^2$	$\bar{\nu}_1$ față de $1/4^2$
$\bar{\nu}_2$ față de $1/3^2$	$\bar{\nu}_2$ față de $1/4^2$	$\bar{\nu}_2$ față de $1/5^2$
$\bar{\nu}_3$ față de $1/4^2$	$\bar{\nu}_3$ față de $1/5^2$	$\bar{\nu}_3$ față de $1/6^2$

Se reprezintă fiecare grafic cu grijă la scara de mărimea cea mai convenabilă (să nu se încerce reprezentarea grafică a celor trei grafice pe aceeași foaie de hîrtie). Se fac trei grafice individuale cu axa gradată adecvat pentru $1/n_i^2$.

Se va examina atent graficul care corespunde fiecărui model în parte.

1. Dacă $\bar{\nu}$ este evident o funcție neliniară a lui $1/n_i^2$, înseamnă că datele experimentale nu se potrivesc la acel model special.

2. Dacă $\bar{\nu}$ este o funcție liniară a lui $1/n_i^2$ în cadrul intervalului de încredere al datelor obținute experimental, atunci se determină punctul intersecției pantei celei mai bune linii drepte care trece prin punctele de pe grafic.

Pe baza acestei pante se hotărăște care este modelul cel mai adecvat.

Scanned with OKEN Scanner

O dată ce s-a stabilit tranziţia corespunzătoare fiecărei linii vizibile, se va calcula valoarea lui R (cm^{-1}) din lungimea de undă, pentru fiecare caz. Se vor înscrie valorile individuale şi valoarea medie a lui R.

Folosind valoarea medie a lui R, se va calcula energia necesară pentru a deplasa complet un electron din atomul de hidrogen în stare fundamentală (energie de ionizare). Răspunsul se va exprima în electroni-volţi pe atom.

---

4. *Spectrul sodiului.* Se va observa spectrul sodiului. Aparatul poate rezolva dubletul de sodiu la 589,0 şi 589,6 $m\mu$; verificaţi acest lucru. Pentru fiecare linie proeminentă din spectrul sodiului, se va citi pe vernier, cu aproximaţie de 0,1°, se va determina unghiul de difracţie θ şi se va găsi lungimea de undă a liniei din curba de calibrare.

Să se coreleze spectrul vizibil observat al sodiului cu diagrama energie-nivel, pentru sodiu, dată în fig. 12-2. Sînt indicate numerele de undă $\bar{\nu}$ care corespund tranziţiilor permise; se va observa că tranziţiile $4s \rightarrow 3p$ şi $3d \rightarrow 3p$ au o energie relativ scăzută şi nu sînt vizibile. Emisia lor se găseşte în regiunea infraroşu a spectrului.

După ce s-au stabilit tranziţiile se vor grupa după tipul de subnivel s, p sau d al stării iniţiale. Pentru fiecare grup, se vor reprezenta grafic valorile experimentale ale lui $\bar{\nu}$ faţă de valorile corespunzătoare ale lui $1/n_i^2$.

Se va compara comportarea subnivelelor s şi d.

1. Care serie dă reprezentarea grafică cea mai apropiată de o linie dreaptă?

2. Să se extrapoleze graficele fiecărei serii de subnivel s şi d pentru ca valoarea lui $\bar{\nu}$ să corespundă la $n_i = \infty$ ($1/n_i^2 = 0$).

Care este semnificaţia fiecăreia din aceste valori limită ale lui $\bar{\nu}$?

Folosind această valoare limită a lui $\bar{\nu}$ şi alte rezultate experimentale care se pot cere, să se calculeze energia necesară care să îndepărteze complet un electron din atomul de sodiu aflat în starea sa fundamentală (energia de ionizare). Se va exprima răspunsul în electroni-volţi pe atom.

ÎNTREBĂRI

1. Din rezultatele experimentale să se determine separarea nivelelor $3s$ şi $5s$ în fiecare din atomii de hidrogen şi de sodiu. Discuţii.

2. Sodiul are în emisie un dublet la 5890 şi 5896 Å. Acest dublet corespunde unei stări iniţiale de scindare care se transformă într-o stare finală unică. Care este diferenţa de energie între subnivelele stării iniţiale.

Care este interpretarea fizică a acestei slabe diferenţe de energie?

3. Să se traseze o diagramă energie-nivel care să arate intervalul calitativ şi suprapunerea subnivelelor pentru primele patru nivele principale de energie ale atomului de litiu.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 13

MODELE MOLECULARE

A. FORME DE MOLECULE

Speculaţiile cu privire la aranjarea geometrică a atomului în diferite molecule a început cu Dalton şi cu teoria atomică. Pe cînd structurile unor molecule (de exemplu ale metanului şi benzenului) au fost determinate de la început prin demonstrarea formulei moleculare şi reacţiilor chimice, cunoştinţe detaliate privind aranjarea atomilor în molecule şi cristale sînt azi posibile prin difracţia razelor X, a electronilor şi neutronilor şi prin metodele spectroscopiei moleculare. Aceste metode dau posibilitatea să se descrie exact geometria moleculei în termeni de lungime a legăturilor şi de unghiuri ale legăturilor.

În chimie se utilizează multe feluri de modele care să reprezinte structura şi geometria moleculelor, dar întotdeauna trebuie să se ţină seama că un model este o analogie care priveşte o anumită proprietate importantă dar care poate duce la erori din punctul de vedere al altor proprietăţi. Anumite tipuri de modele exprimă diferitele aspecte ale moleculelor, pe care trebuie să le reprezentăm. De exemplu, modelele din bile şi bastonaşe dau o bună reprezentare pentru aranjamentele geometrice ale atomilor dintr-o moleculă, dar dau o idee foarte vagă în ce priveşte proprietăţile de umplere a spaţiului de către atomi. Pentru a reprezenta această din urmă proprietate, se pot utiliza modelele care conţin atomi precis dimensionaţi ale căror dimensiuni sînt proporţionale cu razele atomilor, însă atunci aranjarea geometrică este mai greu de înţeles.

Raza atomică şi lungimea legăturii

Din informaţiile acumulate cu privire la structura atomului s-a găsit că cel puţin pentru o bună aproximare se pot admite pentru atomi raze diferite, transferabile de la o moleculă la alta.

Există două raze care se iau în considerare în moleculele covalente.

1. *Raza van der Waals.* Un atom izolat se poate compara cu o sferă avînd o rază definită. Sfera constă dintr-un nor electronic difuz care înconjoară un nucleu; raza corespunde distanţei minime în cadrul căreia atomii vor interfera între ei. Această rază se numeşte raza van der Waals şi se poate determina din distanţa apropierii atomilor dintr-un solid.

Scanned with OKEN Scanner

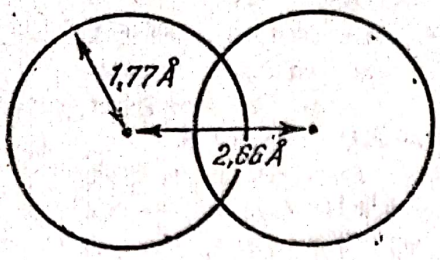


Fig. 13-1.

2. *Raza covalentă.* Într-o moleculă în care sînt uniţi doi atomi printr-o singură legătură covalentă (A—A) raza legăturii covalente se poate lua drept jumătate din distanţa internucleară. Astfel, în molecula I_2 (fig. 13-1):

lungimea legăturii (I_2) = 2,66 Å
raza covalentă (I) = 1,33 Å
raza van der Waals (I) = 1,77 Å

Raza covalentă este întotdeauna mai mică decît raza van der Waals, deoarece formarea legăturii covalente presupune suprapunerea norilor electronici a celor doi atomi separaţi.

Aceste raze covalente sînt caracteristice comportării atomului cînd acesta formează o singură legătură covalentă; prin adăugarea razei covalente a atomului A la aceea a atomului B se obţine distanţa legăturii A—B. Deşi acest rezultat nu coincide întotdeauna precis cu experienţa, totuşi serveşte în scopuri practice. Există de asemenea raze covalente caracteristice ale atomilor cînd acest atom formează legături multiple. Valorile pentru razele van der Waals şi covalente pentru diverşi atomi sînt redate în tabelul 13-1.

Tabelul 13-1

Razele van der Waals ale atomilor, Å

					H 1,2
	N 1,5		O 1,40		F 1,35
	P 1,9		S 1,85		Cl 1,80
	As 2,0		Se 2,00		Br 1,95
	Sb 2,2		Te 2,20		I 2,15

Razele covalente ale atomilor Å, legătură simplă

						H 0,37
B 0,81	C 0,77		N 0,74		O 0,66	F 0,64
	Si 1,17		P 1,10		S 1,01	Cl 0,99
	Ge 1,22		As 1,21		Se 1,17	Br 1,14
	Sn 1,40		Sb 1,41		Te 1,37	I 1,33

Razele covalente ale atomilor Å, legări multiple

C	legătură simplă	0,77	N	legătură simplă	0,74
C	legătură dublă	0,67	N	legătură dublă	0,62
C	legătură triplă	0,60	N	legătură triplă	0,55

Notă: Valorile au fost luate din L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3d ed. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.

Scanned with OKEN Scanner

Formele moleculelor covalente

O aproximare simplă şi utilă pentru formele moleculelor simple ale elementelor de netranziţie este aceea a lui Gillepsie [1]. Această aproximare urmează presupunerea lui Sidgwick şi Powell şi anume că formele moleculelor simple se pot raporta la numărul de perechi de electroni în învelişul

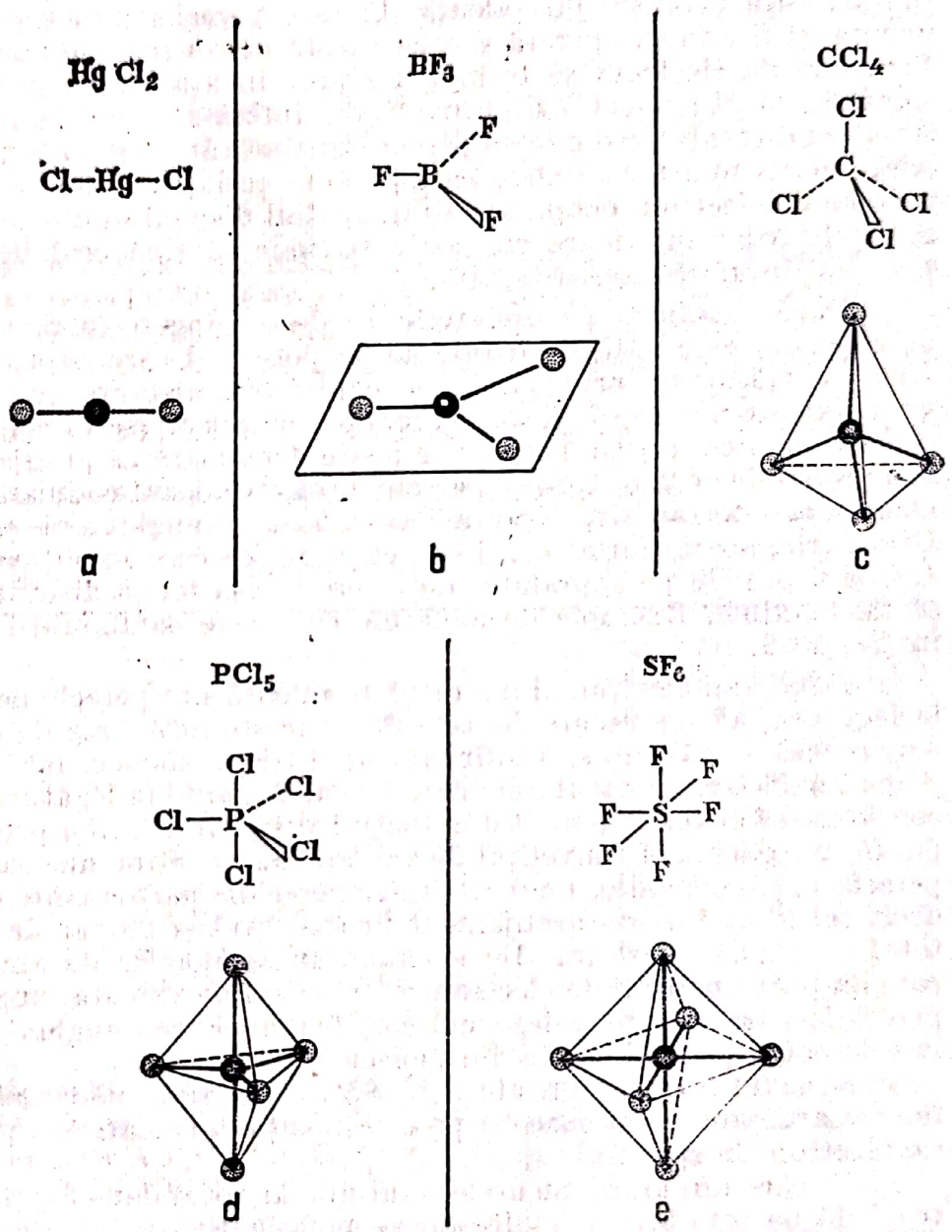


Fig. 13-2. Forme de molecule:
a – liniară; *b* – plană trigonală; *c* – tetraedrică; *d* – bipiramidală triunghiulară *e* – octaedrică.

[1]) R. J., Gillepsie, *J. Chem. Ed.*, 40, 1963, p. 295.

Scanned with OKEN Scanner

de valenţe al atomului central al moleculei. Ca alternativă, aproximarea fundamentală se bazează pe calcule de mecanică cuantică, însă teoria lui Gillepsie, a repulsiilor perechilor de electroni de valenţă din înveliş (RPEVI) prevede o raţionalizare simplă a formei.

Teoria RPEVI presupune că stereochimia unui atom este întîi determinată de interacţiunile de respingere între *toate* perechile de electroni (perechile participante la legătură *şi* perechile neparticipante sau solitare) din învelişul de valenţă. Fiecare pereche de electroni (..) este privită ca fiind concentrată sau localizată într-o regiune mică a spaţiului. Perechile de electroni se resping reciproc în aşa fel că se orientează în spaţiu în jurul nucleului şi al învelişului interior, sferic, populat de electroni, cu distanţa medie între perechi tinzînd către distanţa maximă posibilă. Un alt punct de vedere care duce la acelaşi rezultat este că fiecare pereche de electroni ocupă atîta din spaţiul disponibil din jurul nucleului şi învelişurilor interioare cît poate şi tinde să ţină cealaltă pereche de electroni în afara acestui spaţiu.

Dacă se admite că interacţiunea de respingere între aceste perechi de electroni este dată de o funcţie de potenţial care cuprinde termenul $1/r^n$ ca trăsătură principală, în care r este distanţa de separare, şi n are o valoare numerică relativ mare, de exemplu 12 (se va compara respingerea coulombiană, $1/r^2$) atunci se poate demonstra că aranjamentele cele mai probabile de 2, 3, 4, 5 şi 6 perechi de electroni sînt coliniare, în triunghi echilateral, tetraedric, bipiramidal cu baza triunghiulară şi octaedrică. Geometric, aceste forme sînt identice cu acelea care se obţin plasînd 2, 3, 4, 5 şi 6 puncte pe suprafaţa unei sfere în aşa fel ca distanţele între ele să fie maxime. Exemple de molecule cu aceste configuraţii sînt arătate în fig. 13-2.

Dacă unii electroni din stratul de valenţă sînt perechi neparticipante la legătură, au loc uşoare deviaţii de la aceste forme regulate. O pereche singuratică se găseşte sub influenţa unui singur nucleu, mai curînd decît a două nuclee ca în cazul unei perechi participante la legătură, şi se poate considera că ocupă mai mult din spaţiul disponibil decît o pereche participantă la legătură. În învelişul de valenţă care conţine una sau mai multe perechi neparticipante, unghiul dintre perechile participante este mai mic decît cel găsit într-un aranjament în care acelaşi număr de perechi este total cuprins în legătură. De exemplu, în moleculele de amoniac şi apă care au patru perechi de electroni în învelişul de valenţă, unghiurile între perechile participante la legătură sînt mai mici decît unghiul tetraedric de la cele patru perechi legate din molecula metanului.

Structurile cunoscute ale H_2O, NH_3 şi CH_4 sînt indicate în fig. 13-3; fiecare aranjament se bazează pe o dispoziţie tetraedrică a patru perechi de electroni în spaţiu.

Fiecare din aranjamentele unui număr total dat de perechi de electroni dă naştere la mai multe forme moleculare, în funcţie de numerele de perechi participante la legătură şi cele neparticipante. Este utilă următoarea terminologie: fie A atomul central; X un grup legat covalent de nucleul central, denumit *ligand*; E o pereche de electroni neparticipantă la legătură.

Scanned with OKEN Scanner

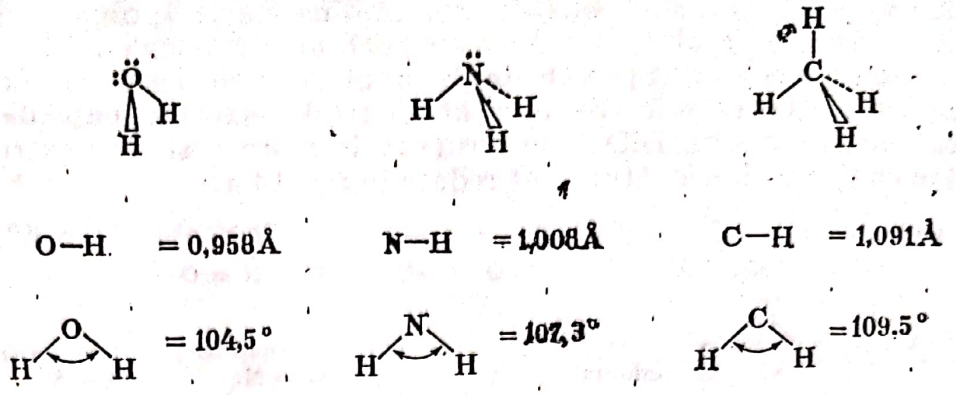


Fig. 13-3.

Astfel într-o moleculă AX_mE_n cu o singură legătură covalentă, există $(m + n)$ perechi de electroni în învelişul de valenţă, în care m sînt perechile participante la legătură şi n-perechile neparticipante. Forma moleculei este determinată de aranjamentul preferat al perechilor de electroni $(m + n)$. Formele diferite de molecule care se pot obţine sînt redate în tabelul 13-2. În cazul moleculelor AX_4E, AX_3E_2, AX_2E_3 şi

Tabelul 13-2. Formele moleculare şi ionice ale elementelor netranziţionale

Perechi de electroni din învelişul de valenţă		Structură şi forme	Exemple
2	AX_2	liniară	$CdCl_2$, $Zn(CH_3)_2$
3	AX_3	triunghiulară	BCl_3, BI_3, $B(CH_3)_2F$
	AX_2E	în formă de V	$PbCl_2$, PbI_2
4	AX_4	tetraedru	$BeCl_4^{2-}$, CCl_4, SnI_4
	AX_3E	piramidă trigonală	NH_3, H_3O^+, PCl_3
	AX_2E_2	în formă de V	H_2O, H_2S, OF_2
5	AX_5	bipiramidă trigonală	$SbCl_5$, PF_3Cl_2
	AX_4E	tetraedru neregulat	SF_4, $SeCl_4$
	AX_3E_2	în formă de T	BrF_3
6	AX_6	octaedru	TeF_6, $SnCl_6^{2-}$
	AX_5E	piramidă pătrată	BrF_5
	AX_4E_2	plan pătrată	ICl_4^-, XeF_4

AX_4E_2, există poziţii alternative posibile pentru perechile de electroni neparticipante. Totuşi, se pare că ele ocupă întotdeauna poziţiile ecuatoriale din moleculele AX_4E, AX_3E_2 şi AX_2E_3 şi sînt în poziţii diametral opuse în moleculele AX_4E_2.

Argumentele teoriei RPEVI se pot extinde la acele molecule la care există una sau mai multe grupe de liganzi, legate de atomul central printr-o legătură covalentă dublă sau triplă. În astfel de molecule nu toate perechile de electroni sînt libere să-şi ia aranjamentul preferat, din cauză că cele două perechi de electroni ale dublei legături şi cele trei perechi de electroni

Scanned with OKEN Scanner

ale triplei legături sînt constrînse să rămînă foarte apropiate. Din punctul de vedere al efectului lor asupra stereochimiei moleculei, este indicat să se considere că cele două perechi de electroni ale dublei legături ocupă o regiune din spaţiu iar că cele trei perechi ale triplei legături ocupă de asemenea o regiune din spaţiu. Diferitele forme moleculare posibile pentru moleculele care conţin duble legături sînt redate în fig. 13-4.

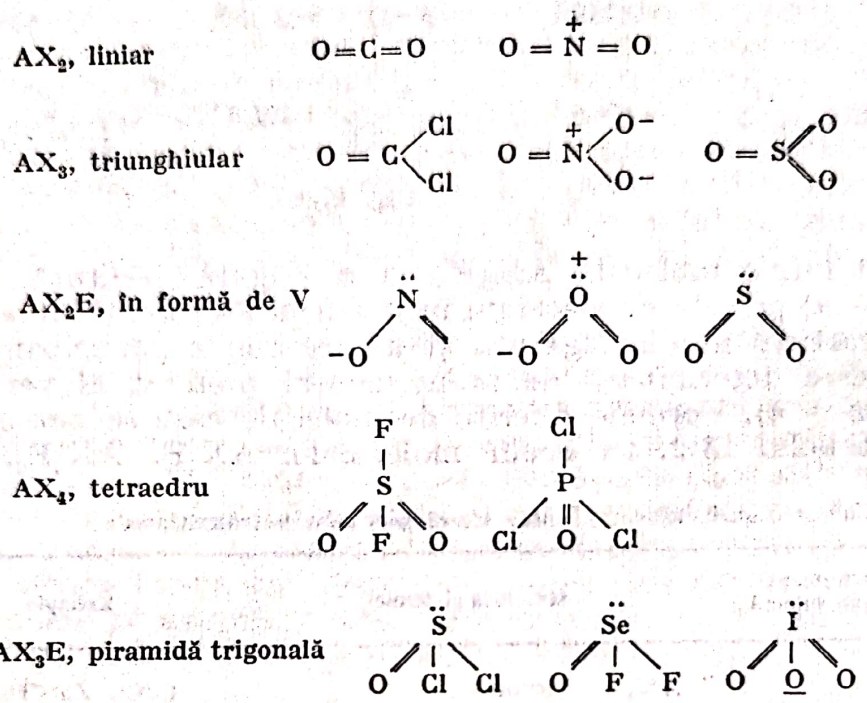


Fig. 13-4. Forme de molecule cu duble legături.

MODUL DE LUCRU

1. Utilizînd formele sferice şi bastonaşe, să se facă modele care să ilustreze forma geometrică a următoarelor molecule simple:

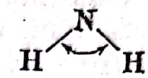
AX_3	3 axe de coordinaţie	triunghi plan
AX_4	4 axe de coordinaţie	tetraedru
AX_4	4 axe de coordinaţie	plan pătrat
AX_5	5 axe de coordinaţie	bipiramidă triunghiulară
AX_6	6 axe de coordinaţie	octaedru

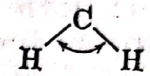
Se vor compara aceste molecule cu formele geometrice date. Se vor trasa diagrame adecvate pentru a arăta geometria fiecărui model din bile şi bastonaşe.

Scanned with OKEN Scanner

2. Folosind forme din spumă de polistiren (bile şi bastonaşe) să se alcătuiască modele pentru :

— o moleculă de apă H_2O 104,5°

— o moleculă de amoniac NH_3  107,3°

— o moleculă de metan CH_4  109,5°

a) Pentru fiecare model se va trasa o diagramă simplă pentru a se arăta geometria şi felul cum este aşezată perechea de electroni pentru fiecare din atomii moleculelor.

b) Se vor compara unghiurile în fiecare din molecule şi se va da o explicaţie pentru diferenţele dintre unghiuri.

c) Se vor calcula pentru fiecare moleculă lungimile legăturilor din razele covalente.

d) Se vor compara modelele din sfere şi bastonaşe cu modelele cu spaţii populate expuse. Se va indica pe care din modele se văd mai repede următoarele : lungimea legăturilor, unghiul legăturilor, mărimea atomului, suprafaţa secţiunii transversale a moleculei, forma moleculei.

3. Utilizînd sferele solide din polistiren expandat şi bastonaşele de legătură, se vor alcătui modele pentru următoarele molecule : BF_3, CO_2, SO_2, PCl_5, $TeCl_4$, ClF_3 şi SF_2. În fiecare caz se va avea grijă de numărul total de perechi de electroni din învelişul de valenţă al atomului central. Pentru fiecare model se va trasa o diagramă simplă pentru a arăta cum sînt dispuse perechile de electroni la fiecare atom.

În cazul moleculei de PCl_5 se va ţine seama că în moleculă există două lungimi diferite de legături P—Cl (şi nu mai multe). Se va deduce care lungime de legătură trebuie să fie mai mare în modelul alcătuit, ţinînd seama că există o respingere egală între toate perechile de electroni de legătură.

Se vor compara modelele făcute din bile şi bastonaşe cu modelele cu spaţii populate aflate la dispoziţie.

4. Se vor examina modelele de : $HgCl_2$, NH_4^+, $SnCl_2$, SeF_4, I_3^-, IF_5, XeF_4. În fiecare caz se trasează o simplă diagramă pentru a arăta felul în care sînt dispuse perechile participante şi neparticipante la legătura din stratul de valenţă al atomului central.

B. STRUCTURA CRISTALELOR

Se poate explica structura cristalelor printr-un model simplu, considerînd că acestea constau din particule sferice grupate într-un tipar regulat cu o populare eficientă a spaţiului.

Scanned with OKEN Scanner

Cristalele se pot împărți în categorii după tipul de legătură din cristal.

1. *Tipul metalic.* Sferele sînt atomi. Legăturile dintre atomi sînt neorientate și puternice.

2. *Tipul nemetalic.* Particulele pot fi atomi sferici ai elementelor nemetalice (de exemplu He) sau pot fi sfere deformate după forma moleculei (de exemplu H_2, Cl_2, HCl). Legătura dintre particulele învecinate de legătură sînt neorientate și slabe.

3. *Tipul ionic.* Particulele sînt ioni. Există în cristal atît forțe de atracție puternice (între ionii de sarcină contrară) cît și forțe puternice de repulsie (între ionii de același semn). Legătura este nedirijată. Ionii pot fi simple sfere (de exemplu Na^+, Cl^-) sau de diverse structuri (de exemplu NO_3^-, SO_4^{2-}).

4. *Tipul covalent.* Particulele sînt atomi, însă legătura covalentă puternică și orientată între atomii vecini este dominantă pentru determinarea felului în care sînt dispuse particulele în cristal.

PROCEDEUL I. ÎMPACHETAREA SFERELOR DE RAZĂ EGALĂ

Într-un cristal cu particule sferice, împachetarea sferelor se face într-un model regulat. În general, împachetarea are *fie o simetrie cubică fie hexagonală.* Alți doi factori sînt importanți: primul este gradul de eficiență al împachetării în termeni de volum al spațiului real ocupat de sfere, al doilea factor, în legătură cu primul, este numărul de alte sfere care vin în contact cu o sferă dată. Acest număr de sfere vecine este cunoscut sub numele de *număr de coordinație* (NC).

În această experiență se vor cerceta un număr important de tipuri de împachetări.

1. *Împachetarea cubică simplă* (cs). Folosind sfere din polistiren expandat și scobitori, se vor construi două straturi, ca în figura 13-5. Se vor asambla într-un cub cu cele două straturi unul în vîrful celuilalt.

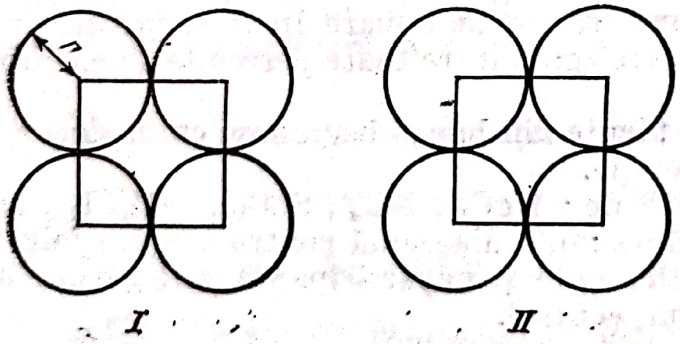


Fig. 13-5.

Care este numărul de coordinație al unui atom cînd este împachetat într-o structură de acest tip?

Dacă sferele care alcătuiesc cubul (fig. 13-6) au o rază r să se calculeze:

a) lungimea diagonalei fetei (f);

Scanned with OKEN Scanner

b) lungimea diagonalei cubului (b);
c) fracțiunea din volumul total al cubului ocupat de sfere.
Se denumește această structură (cs) (*cub simplu*).

2. *Împachetarea cubică cu fețe centrate* (icc). Utilizînd sfere din spumă de polistiren și scobitori, se vor construi straturi ca în fig. 13-7. Se asamblează cu sfera unică așezată în golul din primul strat și sferele celui de-al treilea strat direct peste sferele primului strat.

Modelul trebuie să fie simetric, cu sfera din al doilea strat atingînd fiecare sferele primului și celui de al treilea strat. Sferele stratului prim și al treilea nu se ating.

Care este numărul de coordinație al unui atom cînd este împachetat într-o structură de acest tip?

Dacă sferele din model (fig. 13-8) au o rază r să se calculeze :
a) lungimea diagonalei cubului (b);
b) lungimea diagonalei unei fețe(f);
c) lungimea muchiei cubului (a);
d) fracțiunea din volumul total al cubului ocupat de sfere.

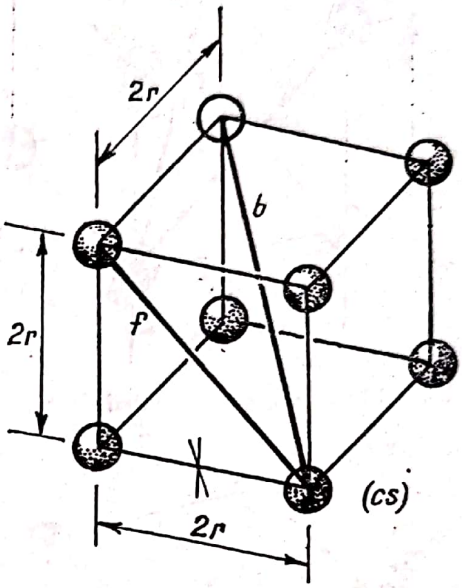


Fig. 13-6.

Se denumește această structură cubică centrată icc.

Comparați această structură cu fig. 13-9.

3. *Împachetare compactă.* Utilizînd sferele din polistiren expandat și scobitori, se vor construi trei straturi, ca în fig. 13-10. Aceste straturi

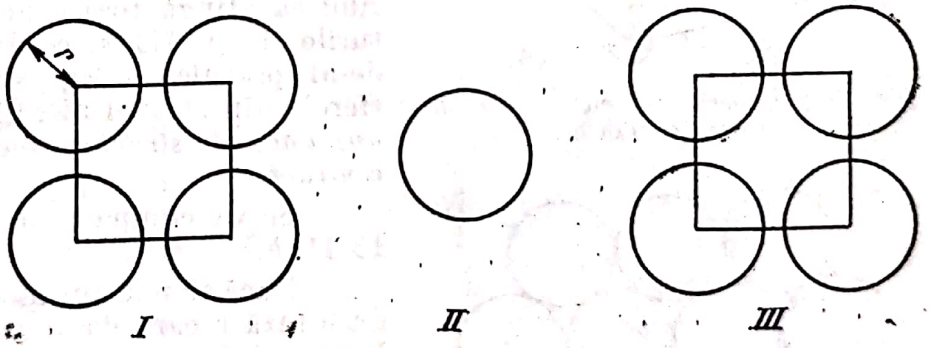


Fig. 13-7.

au o simetrie hexagonală ca în fig. 13-11, *a*. Se va asambla cu cel de-al doilea strat într-un aranjament cu goluri în primul strat. Se va plasa stratul al treilea hexagonal într-un set de goluri din stratul al doilea. Acest lucru se poate realiza pe două căi :

— cu sferele din stratul al treilea peste sferele din primul strat (*ABA*) (fig. 13-11, *b*);

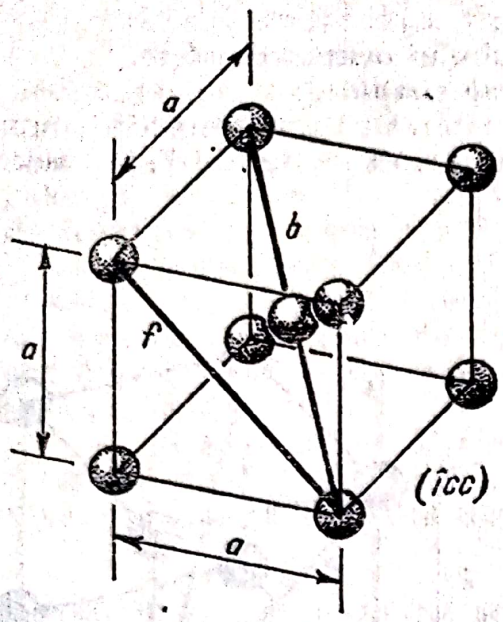


Fig. 13-8. Structura cubică centrată.

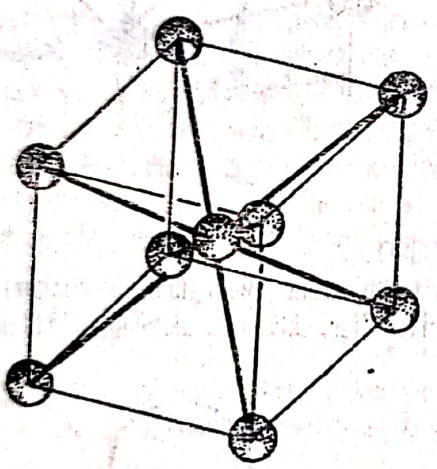


Fig. 13-9. Împachetare cu centrare în corpul cristalelor.

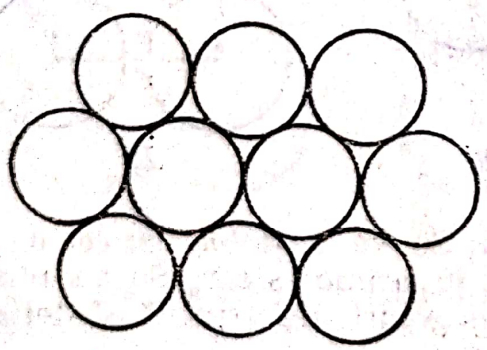


Fig. 13-10.

— cu sferele din stratul al treilea peste setul de goluri din primul strat (*ABC*) (fig. 13-11, *c*).

Care este numărul de coordinaţie al unui atom cînd este împachetat într-o structură de acest tip?

a. *Împachetarea compactă hexagonală* îch. Se vor construi straturile ilustrate în fig. 13-12, asamblîndu-le astfel încît sferele stratului al treilea să fie direct deasupra acelora din stratul întîi (*ABA*) iar cele din stratul la patrulea direct pe cel de al doilea (*ABAB*).

Se denumeşte această structură îch, *adică împachetare compactă hexagonală.*

Se va compara structura cu fig. 13-11, *b* şi în opoziţie cu fig. 13-11, *c*.

b. *Împachetare compactă cubică* (îcc — fcc). Se vor construi straturile ilustrate în fig. 13-13. Se vor asambla astfel încît sferele din stratul al treilea să fie exact peste setul de goluri din stratul întîi (*ABC*). *Se va denumi această structură* îcc *cubică-compactă.* Această aranjare compactă are o simetrie cubică. Se va compara structura cu fig. 13-11, *c* şi în opoziţie cu fig. 13-11, *b*.

Se vor construi straturile ilustrate în fig. 13-14. Se vor asambla astfel încît centrul sferei celui de-al doilea rînd să atingă toate sferele din straturile I şi III şi centrul sferei celui de-al patrulea strat să atingă toate sferele din stratul al treilea. *Se va denumi această structură* fcc — *cub cu faţa centrată.*

Se va compara structura cu fig. 13-11, *b*.

Dacă sferele din model (fig. 13-15) au o rază *r* care dă o diagonală cu o lungime de $4r$, să se calculeze:

a). lungimea laturii cubului (a);

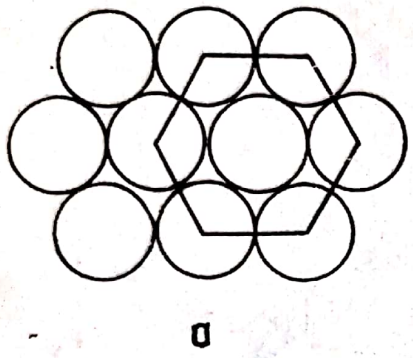
b). lungimea diagonalei cubului (b);

c). fracţiunea din volumul total al cubului ocupată de sfere.

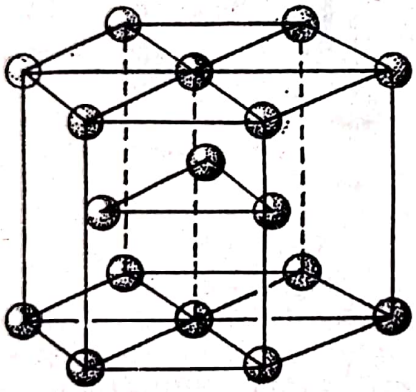
Structurile cubice împachetate compact şi structurile cubice cu feţe

Scanned with OKEN Scanner

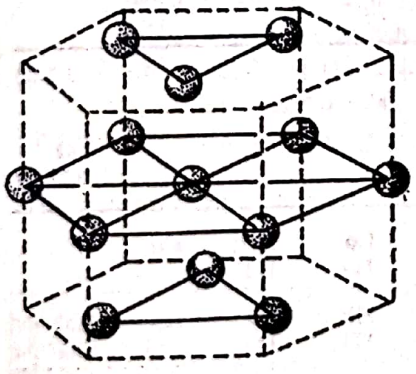
centrate sînt echivalente. Să se verifice că este aşa, găsind simetria cubică în structura cu împachetare compactă. De asemenea se va găsi că ambele forme ale structurii compacte (îch şi îcc) sînt în metode de împachetare egale ca eficienţă.



a



b



c

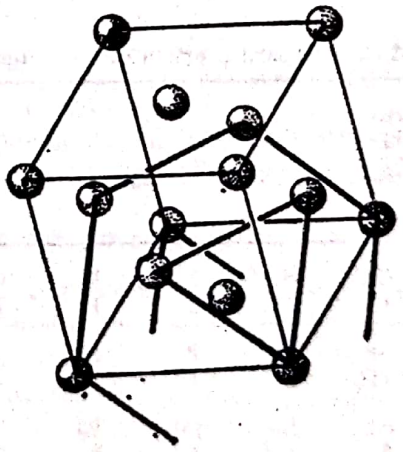


Fig. 13-11. Împachetare compactă de sfere :
a — împachetare compactă hexagonală — un singur strat ; b — împachetare compactă hexagonală, îch ; c — împachetare cubică compactă, corp şi fcc.

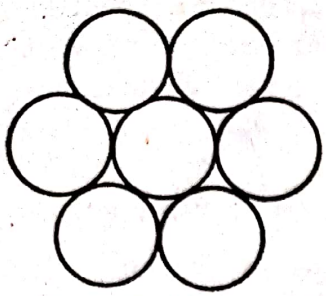
PROCEDEUL II. CRISTALE METALICE

Cristalele metalice se compun din atomi identici, în general împachetaţi în una din următoarele trei forme : cub centrat în interior, împachetare compactă hexagonală şi împachetare compactă cubică.

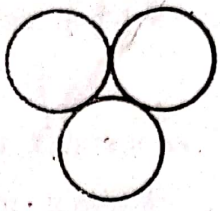
Tabelul 13-3 redă structura obişnuită a unui cristal al unora din elementele metalice ; multe elemente cristalizează în mai multe forme, multe însă există într-o singură formă din cele mai compact împachetate. Nici un element nu are structura cubică simplă.

Tendinţa pentru structura cea mai compactă este o consecinţă a faptului că prin această structură se realizează numărul de coordinaţie maxim posibil şi forţele interatomice generale cele mai puternice.

Se vor examina pe rînd modelele reţelelor fiecăruia din următoarele

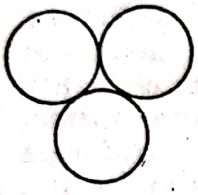


I, III

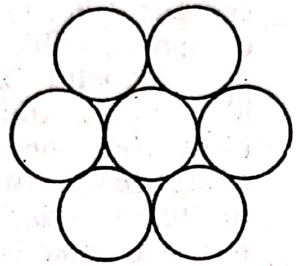


II, IV

Fig. 13-12.

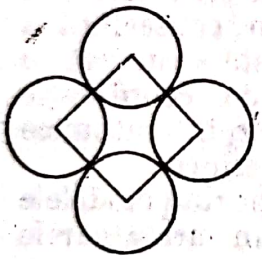


I, III

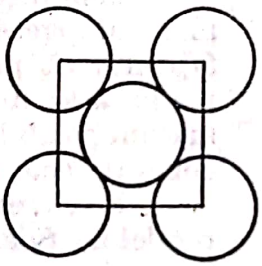


II

Fig. 13.13.



I, III



II, IV

Fig. 13-14.

Tabelul 13-3. Structurile cristaline ale elementelor metalice

Li I	Be II										
Na I	Mg										Al III
K I	Ca I	Sc II	Ti I	V I	Cr I	Mn I	Fe	Co III	Ni III	Cu	Zn II
Rb I	Sr III	Y II	Zr I	Nb I	Mo I	Tc II	Ru II	Rh III	Pd III	Ag III	Cd II
Cs II	Ba I	La III	Hf I	Ta I	W I	Re II	Os II	Ir III	Pt III	Au III	

I Cub centrat
II Împachetare compactă hexagonală
III Împachetare compactă cubică

Scanned with OKEN Scanner

metale : cupru, fier (α) şi magneziu. Acestea sînt structuri reprezentative pentru un număr mare de diferite metale.

Pentru fiecare reţea :

1. Să se determine numărul de coordinaţie şi geometria de coordinaţie a atomului.

2. Să se determine tipul de împachetare.

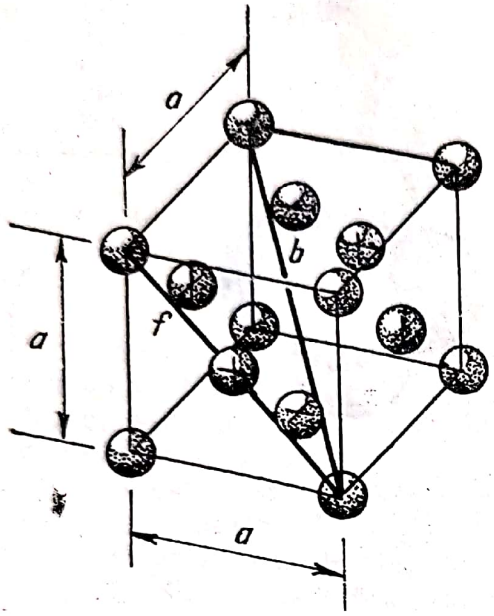


Fig. 13-15.

PROCEDEUL III. ARANJAMENTE INTERSTIŢIALE

În formarea aliajelor şi cristalelor ionice, existenţa golurilor interstiţiale în împachetările particulelor sferice au mare importanţă. Într-un aliaj atomii metalului de bază se împachetează între ei într-un aranjament regulat ; atomii elementului aliat se pot plasa în interiorul interstiţiilor. Într-un cristal ionic structura se poate imagina ca fiind o împachetare a unui tip de ion cu alt tip de ion într-un ansamblu interstiţial.

Există un număr de aranjamente din acestea foarte interesante (fig. 13-16). Un *aranjament tetraedric* (at) este definit de patru reţele sferice aranjate la colţurile unui tetraedru regulat [1]). Un *aranjament octaedric* (ao) se defineşte printr-o reţea de şase sfere aşezate în colţurile unui octaedru regulat. Un *aranjament cubic* (ac) se defineşte prin opt sfere aşezate în reţeaua unui cub regulat. Există de asemenea şi ansambluri octaedrice deformate într-o împachetare de cub centrat.

Se vor examina pe rînd, interstiţiile în fiecare din modelele care s-au făcut în procedeul II.

Pentru fiecare tip de împachetare :

1. Să se determine numărul fiecărui tip de interstiţiu prezent în raport cu numărul de sfere în structura extinsă.

2. Să se calculeze, exprimat în razele r ale sferelor împachetate împreună, raza sferei celei mai mari care se va potrivi în fiecare tip de interstiţiu.

Împachetare	Aranjament	Proporţia aranjament : sfere	Raza aranjamentului
Cubic simplu, cs	cubic, cs		
Cubic centrat, fcc	tetraedric, at		
Cubic cu feţe centrate, fcc	octaedric, ao		
(Cubic împachetare compactă (fcc)			
Hexagonal împachetare compactă (fch)			

[1]) Geometria tetraedrului se vede mai bine comparîndu-l cu structura cubică, cum se arată în fig. 13—16, *a*.

Scanned with OKEN Scanner

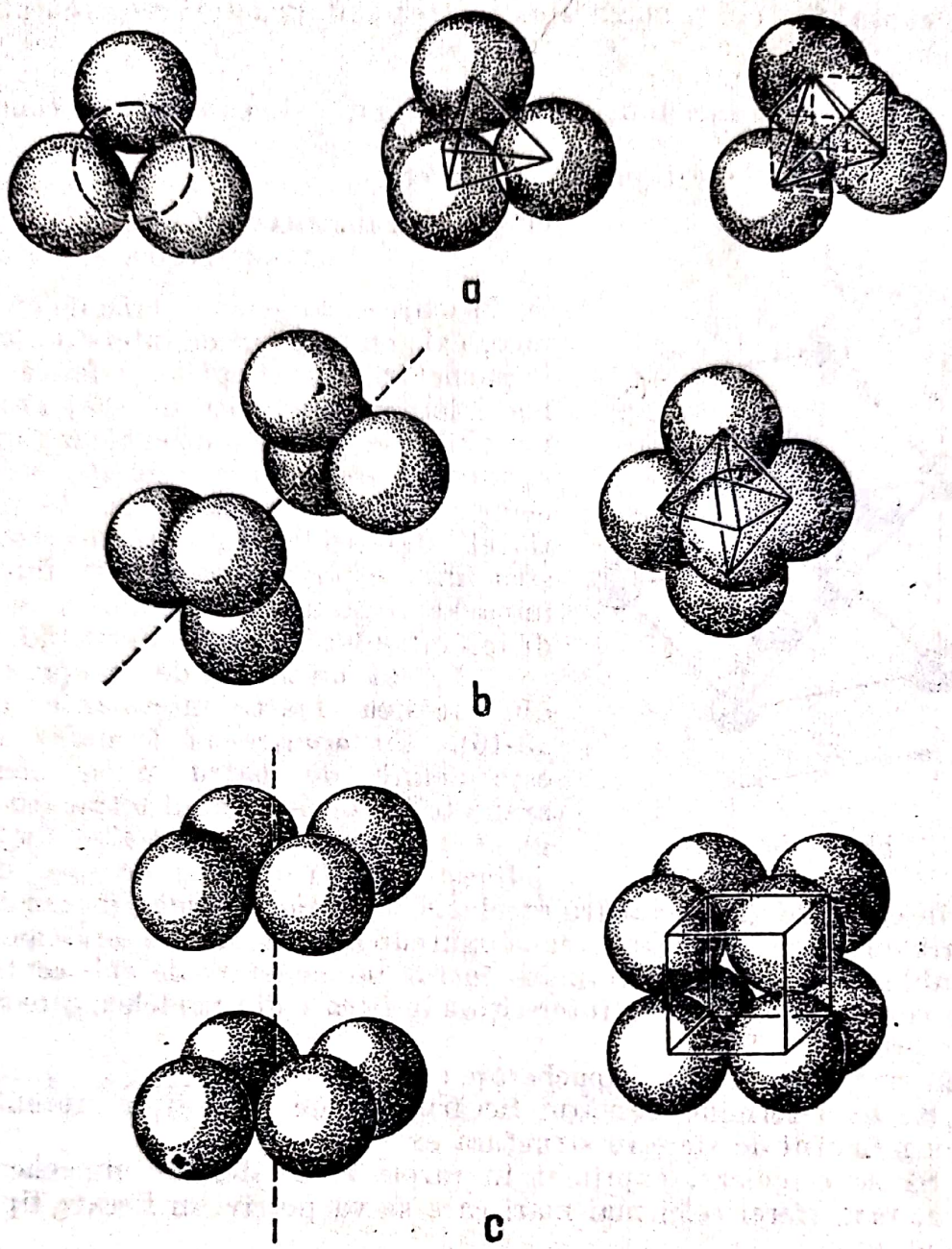


Fig. 13-16. Aranjamente de reţele interstiţiale :
a — construcţie tetraedrică *at* ; *b* — construcţie octaedrică *ao* ; *c* — construcţie cubică *ac*.

PROCEDEUL IV. CRISTALE IONICE

Structurile cristalelor ionice se referă la împachetarea sferelor, însă în asemenea cristale există grupe de ioni avînd sarcina contrarie şi mărimi diferite. Regularităţile observate în separarea internucleară a ionilor în oricare din seriile de cristale admit modelul unui ion ca o sferă de rază

Scanned with OKEN Scanner

dată. Într-un cristal, aceste sfere sînt împachetate împreună, în contact fiind ionii cu sarcină opusă. O serie de raze ionice sînt date în tabelul 13-4.

Tabelul 13-4. Razele cristalelor ionice

Li^+	0,60 Å			O^{2-}	1,40 Å	F^-	1,36 Å
Na^+	0,95 Å	Mg^{2+}	0,65 Å	S^{2-}	1,84 Å	Cl^-	1,81 Å
K^+	1,33 Å	Ca^{2+}	0,99 Å			Br^-	1,95 Å
Rb^+	1,48 Å	Sr^{2+}	1,13 Å			I^-	2,16 Å
Cs^+	1,69 Å	Ba^{2+}	1,35 Å	Zn^{2+}	0,74 Å [a)]		

v. valorile în : L. Pauling. The Nature of Chemical Bond. 2d ed. Cornell University Press, 1960.

[a)] R. T. Sanderson, *Chemical Periodicity*. Reinhold Publishing Corp. New York, 1960, p. 42.

Se vor examina pe rînd, modelele de rețea ale fiecăruia din următorii compuși (fig. 13-17—13-22): clorură de cesiu CsCl; clorură de sodiu NaCl, sulfură de zinc ZnS, blendă de zinc ZnS; würtzit; fluorită CaF_2 și oxid de litiu Li_2O.

Acestea sînt structuri reprezentative pentru un număr mare de diferite cristale.

Pentru fiecare rețea:

1. Să se examineze raza cationului și a anionului și să se calculeze raportul dintre raze [1)]. Admițînd că vin în contact ionii încărcați cu sarcini opuse, să se calculeze separarea internucleară dintre anion și cation.

2. Se va examina aranjamentul în termeni de împachetare al unui tip de ion, cu un alt tip de ion așezat în interstiții. Se va studia, pe rînd, împachetarea cationului și se va încerca să se așeze anionul într-un interstițiu; apoi împachetarea anionului și se va încerca să se așeze cationul într-un interstițiu. Pentru fiecare caz, se va răspunde ce fracțiune din interstițiu este ocupată?

Se vor înregistra rezultatele în forma arătată în tabelul 13-5.

Tabelul 13-5. Structurile cristalelor ionice

	Raze ioni		Raportul între raze	Împachetări și aranjări interstițiale			
	Cationi	Anioni		rețea cationică	aranjări anionice	rețea anionică	aranjări cationice
CsCl							
NaCl							
ZnS (Wurtzit)							
ZnS (blendă de zinc)							
CaF_2 (luorură)							
Li_2O antifluorură							

[1)] De obicei se exprimă raportul dintre raze cu o valoare mai mică decît unitatea.

Scanned with OKEN Scanner

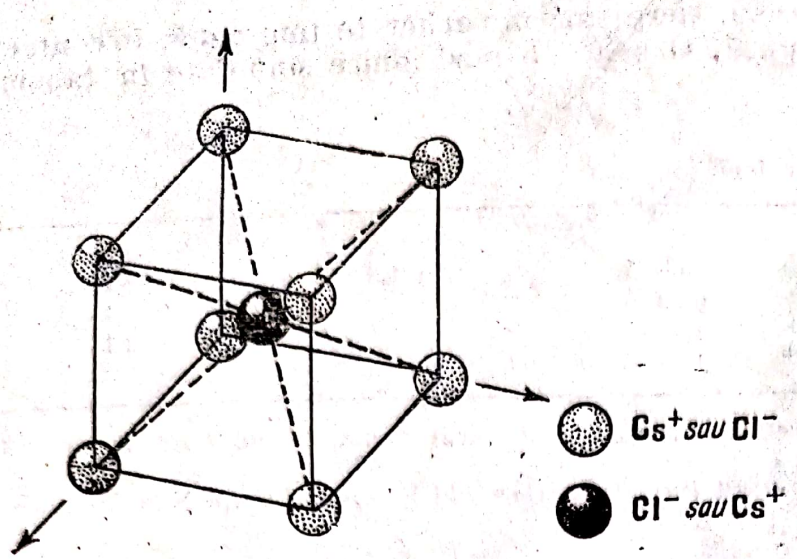


Fig. 13-17. Structura clorurii de cesiu.

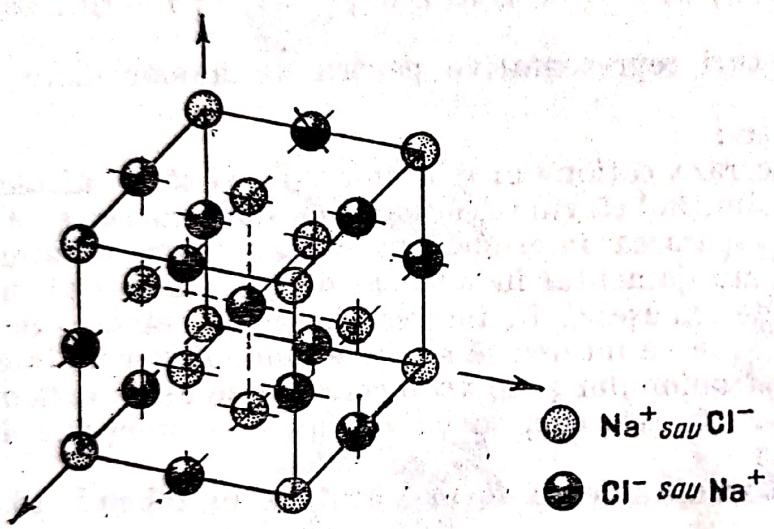


Fig. 13-18. Structura clorurii de sodiu.

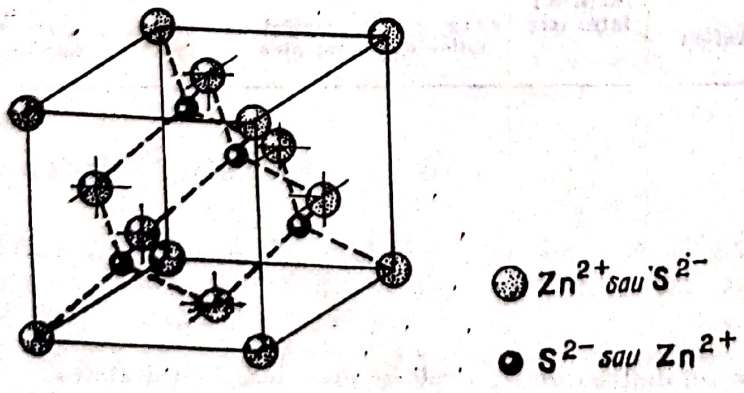


Fig. 13-19. Structura blendei de zinc.

Scanned with OKEN Scanner

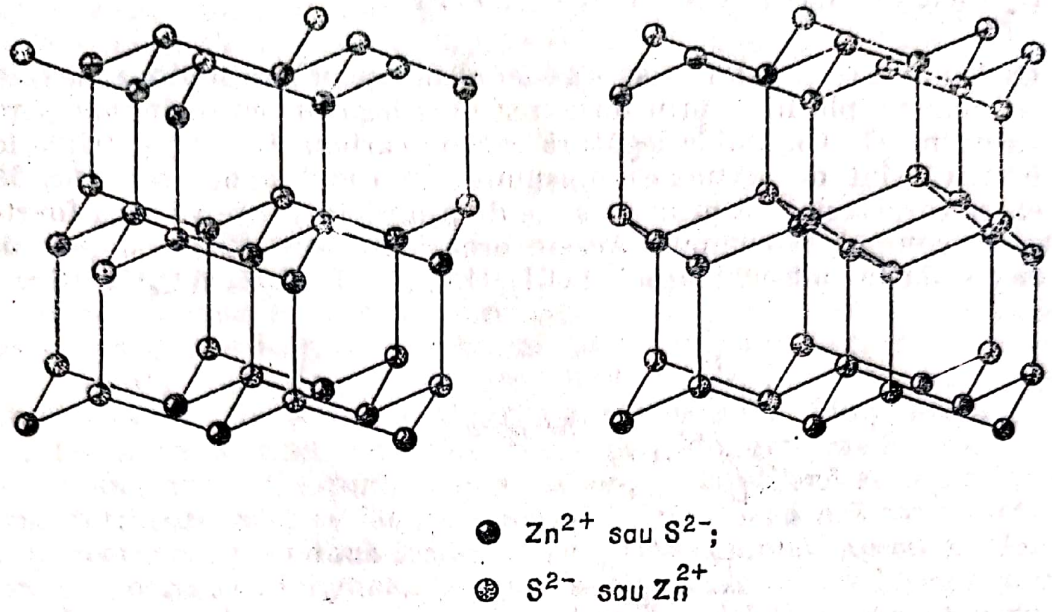


Fig. 13-20. Comparație între structurile blendei de zinc (*a*) și a würtzitei (*b*).

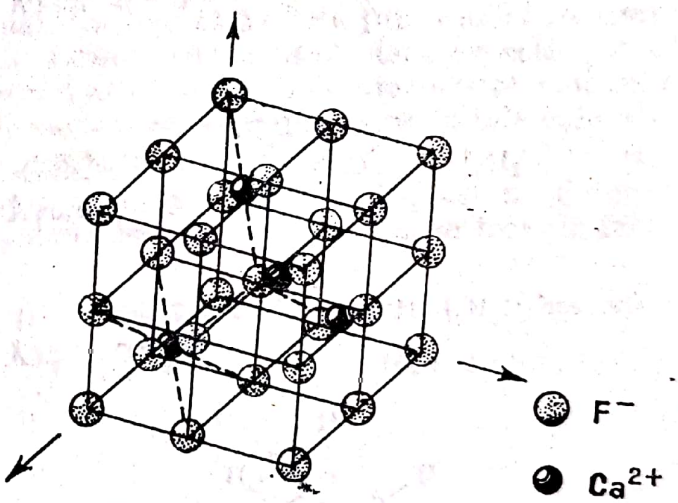


Fig. 13-21. **Structura** fluorinei.

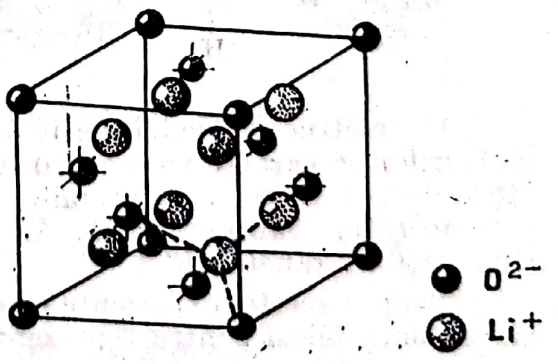


Fig. 13-22. Structura antifluorinei.

Scanned with OKEN Scanner

C. LEGĂTURILE CARBON-CARBON

Carbonul este capabil să se lege cu el însuşi în mai multe feluri, legătura cea mai simplă fiind prin formarea unei legături cu o singură pereche de electroni (C—C). Dubla legătură carbon-carbon (C = C) şi tripla legătură (C ≡ C) sînt de asemenea obişnuite. În cazul unor asemenea legături, ele se caracterizează printr-o serie de proprietăţi care variază foarte puţin de la compus la compus. Aceste proprietăţi sînt foarte simplu ilustrate de o serie de molecule simple : CH_4, C_2H_6, $C H_4$, C_2H_2 şi C_6H_6 (fig. 13-23).

Metan (CH_4) — *Tetraedru*

Etan (C_2H_6) — *Tetraedru* C—C 1,54 Å

Etilenă (C_2H_4) — *Trigonal planar* C=C 1,35 Å

Acetilenă (C_2H_2) H—C≡C—H — *Coliniar* C≡C 1,21 Å

Benzen (C_6H_6) — *Planar* C=C 1,40 Å

Fig. 13-23. Molecule simple din carbon şi hidrogen.

Geometria moleculelor este asociată cu natura legăturilor. Lungimea legăturilor se caracterizează printr-o serie de raze covalente, iar proprietăţile de compactizare a atomilor (şi moleculele rezultante) sînt caracterizate de razele van der Waals. Valorile selecţionate ale acestor parametri sînt daţi în tabelul 13-1.

Scopul acestei experienţe este să se examineze unele din modele care să se poată folosi pentru reprezentarea proprietăţilor unor asemenea mo-

Scanned with OKEN Scanner

lecule. Unele din aceste modele sînt simple prin faptul că descriu numai geometria cunoscută a moleculelor, pe cînd alte modele se bazează pe ideile individuale despre natura legăturii în sine.

MODELELE SIMPLE

Calea cea mai simplă pentru a descrie structura compuşilor de carbon este să ne imaginăm atomul de carbon ca un tetraedru. Atomul de carbon este în centru şi cînd formează patru legături covalente simple, atomii legaţi sînt aşezaţi în colţurile tetraedrului. Astfel metanul va fi reprezentat printr-un simplu tetraedru; toate lungimile legăturilor sînt legate şi toate unghiurile legăturilor sînt unghiurile unui tetraedru. Simpla legătură carbon-carbon, ca la etan, s-ar reprezenta prin două tetraedre care au un vîrf comun; dubla legătură carbon-carbon, ca la etilenă se reprezintă prin două tetraedre care au latura comună şi tripla legătură carbon-carbon, ca la acetilenă, prin două tetraedre cu o faţă comună. Aceste modele indică în mod corect că lungimea legăturii se scurtează în cazul legăturilor simple, duble şi triple, precum şi coplanaritatea şi colinearitatea moleculelor de etilenă şi respectiv acetilenă (fig. 13-24).

O variantă a acestui model din fig. 13-24 este un model realizat cu bile şi bastonaşe; nucleul de carbon este o mică sferă cu cele patru legături reprezentate cu ajutorul bastonaşelor îndreptate spre colţurile unui tetraedru. Atomii legaţi de carbon se pot reprezenta cu bile colorate ataşate la aceste bastonaşe de legătură.

O dublă legătură nu se poate construi folosind două bastonaşe rigide drept legături; pentru aceasta, două legături din bastonaşe trebuie înlo-

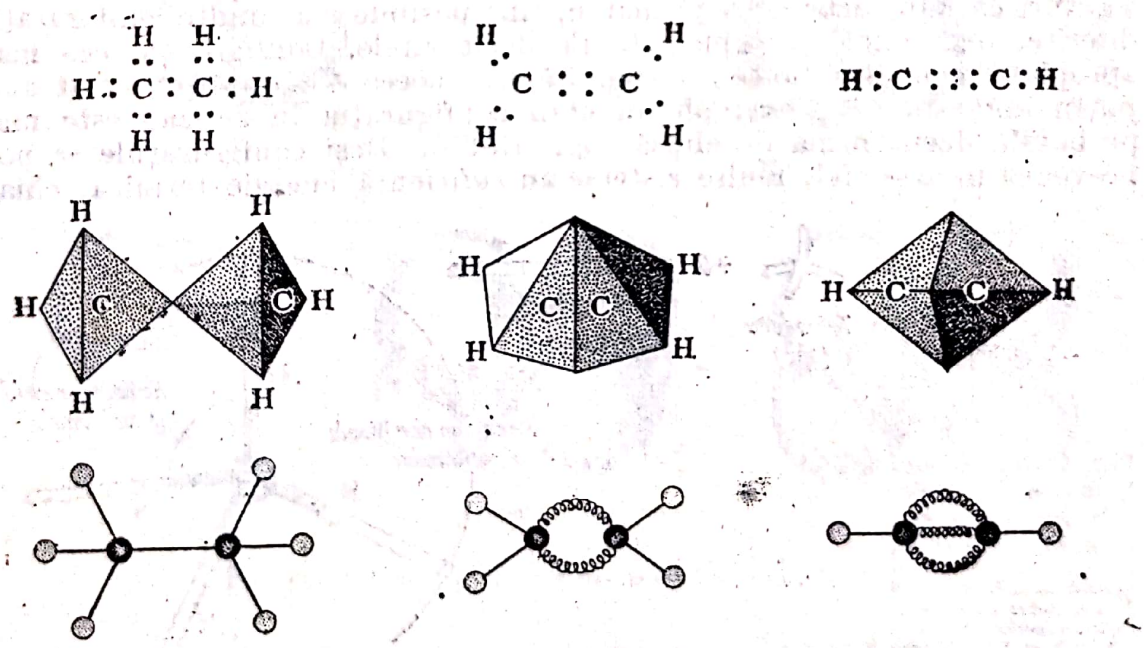


Fig. 13-24. Molecule de etilenă şi acetilenă.

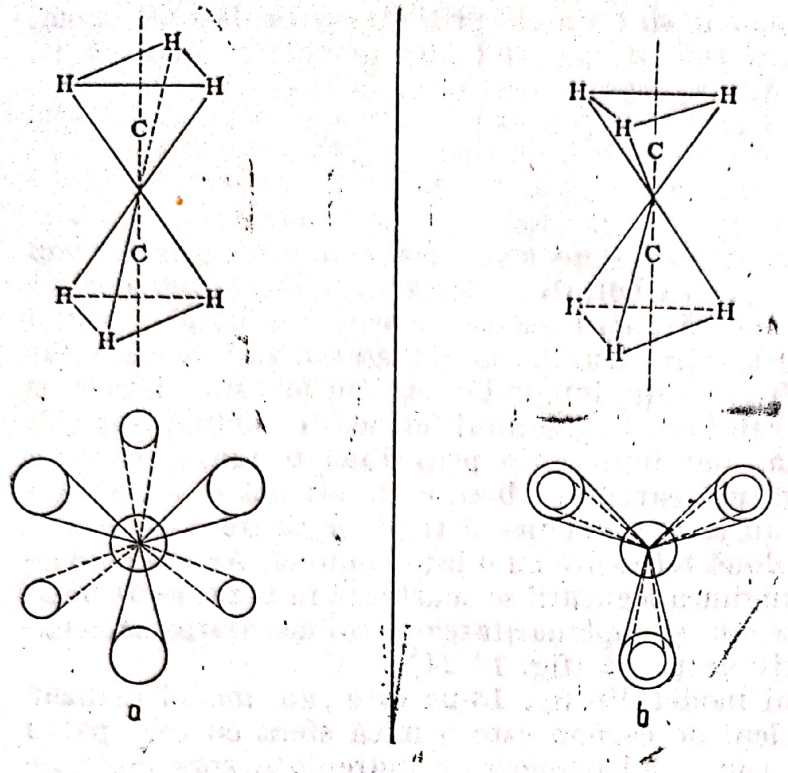


Fig. 13-25. Configuraţia moleculei de etan :
a – forma în zig-zag ; *b* – forma de elipsă (Se priveşte de sus în jos).

cuite cu arcuri pentru a se obţine o pereche de legături îndoite. O legătură triplă în felul acestora cere să se înlocuiască cele trei bastonaşe de legătură cu arcuri.

Modelele din sfere şi bastonaşe descriu exact diferitele configuraţii ale unei molecule care sînt posibile prin rotaţia liberă în jurul unicei legături carbon-carbon. În principiu, sînt posibile mai multe configuraţii diferite, însă unele sînt mai stabile decît altele. Configuraţia cea mai apropiată pentru o moleculă anumită este aceea a căror atomi sînt mai puţin înghesuiţi, de exemplu în etan configuraţia în zig-zag este mai probabilă decît forma de elipsă (fig. 13-25). Deşi configuraţiile se pot prevedea în acest fel, multe sisteme au suficientă energie termică, chiar

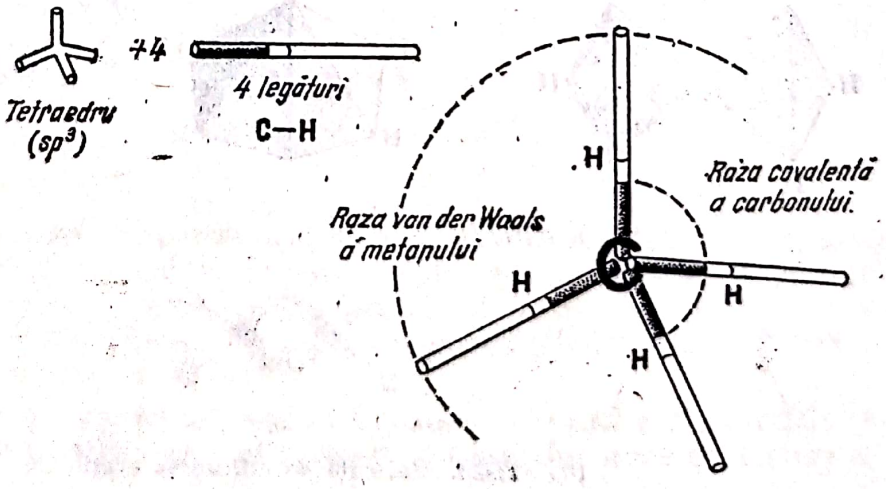


Fig. 13-26. Modelul Framework : Molecule pentru metan :
a = raza covalentă admisă C = 0,77 Å ; *b* – raza covalentă admisă N = 0,30 Å ; *c* – separare internucleară experimentală C – H = 1,09 Å ; *d* – raza van der Waals H = 1,2 Å.

Scanned with OKEN Scanner

la temperatura camerei, ca legăturile simple carbon-carbon să se rotească liber în jurul legăturii şi de aceea diferitele configuraţii nu pot fi detectate.

Legăturile carbon-carbon duble şi triple sînt mai rigide decît legătura simplă şi rotaţia liberă nu are loc în jurul acestor legături. Acest aspect se poate descrie exact atît cu ajutorul bilelor şi bastonaşelor cît şi cu modelele cu atom de carbon tetraedric.

Parametri razei covalente şi razei van der Waals se pot cuprinde în modelele de bile şi bastonaşe folosind modelele denumite „Framework Molecular Models" [1]). Aceste modele utilizează un „fascicul de valenţe" din metal care reprezintă atomul şi legăturile în forma unor tuburi plastice dimensionate adecvat în lungime ca să reprezinte parametri razei (fig. 13-26).

MODELE DE COMPACTIZARE

Parametrii unghiului de legătură, raza covalentă şi raza van der Waals se pot integra într-un model care utilizează sfere dure de compactizare ca să reprezinte atomii (fig. 13-27). Molecula de hidrogen constă din două sfere dimensionate după raza van der Waals de 1,2 Å. Raza covalentă a legăturii simple de 0,37 Å se realizează printr-o suprafaţă plană pe sferă ; molecula va consta din două sfere trunchiate faţă în faţă. Molecula de metan va consta din patru asemenea atomi de hidrogen ataşaţi la sfera atomului de carbon. Carbonul va avea patru feţe tetraedrice dispuse şi dimensionate după raza covalentă a legăturii simple de 0,77 Å.

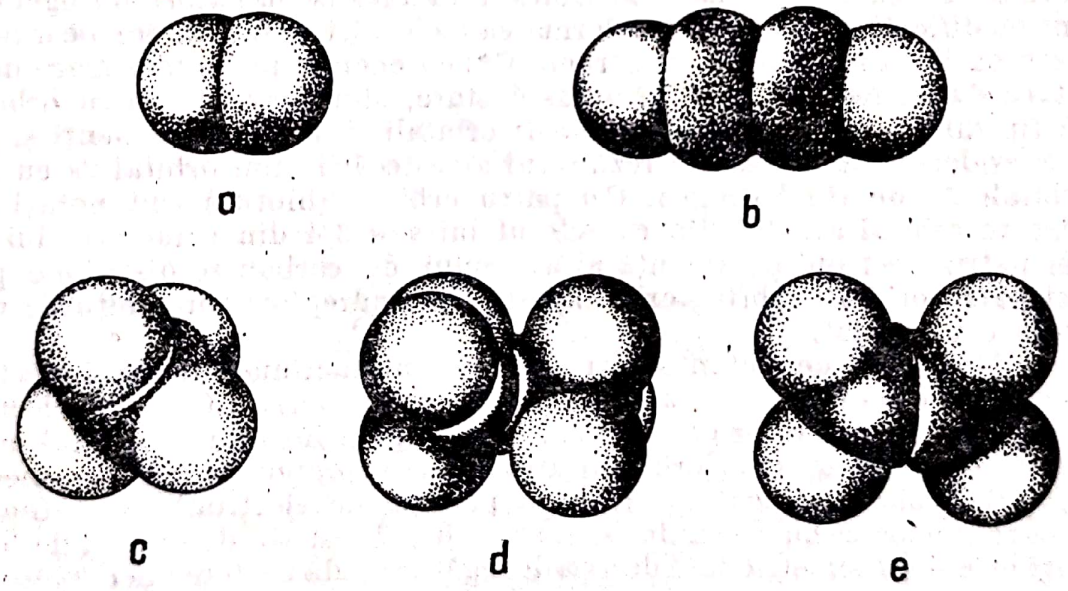


Fig. 13-27. Molecule de compactizare moleculară.

[1]) G. C. Brumlik., E. J. Barrett, R. L. Baumgarten, „Framework Molecular Models" *J. Chem. Ed.* 41, 221, 1964.

Scanned with OKEN Scanner

În acord cu teoria orbitalilor, un atom de carbon necesită patru orbitali de valenţă alcătuind patru legături covalente simple. Acestea sînt toate echivalente şi îndreptate în direcţia colţurilor unui tetraedru regulat.

Formarea moleculei de metan dintr-un atom de carbon se poate imagina convenţional ca o serie de trepte (fig. 13-28). Singurul atom de

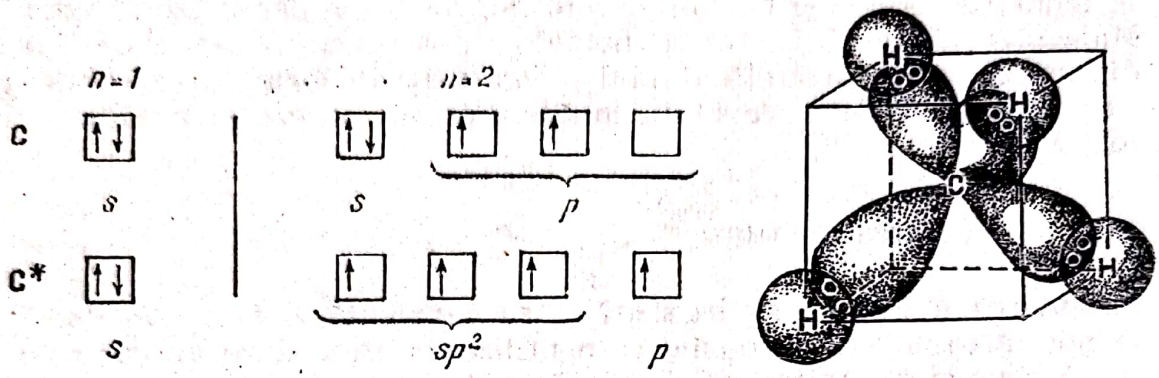


Fig. 13-28. Orbitali hibrizi : metanul.

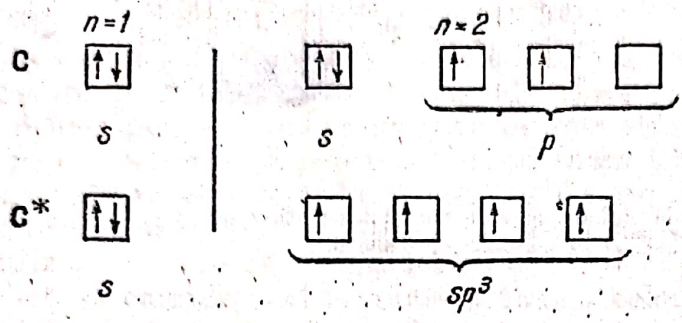
carbon în stare fundamentală se poate considera că are o serie de orbitali de tipul hidrogenului ($1s^2$, $2s^2$, $2p^2$). Deşi aceşti orbitali s-ar putea folosi la legătură, există numai doi electroni nepereche disponibili (pe orbitalii $2p$) care presupun o moleculă CH_2. Forma reală a moleculei CH_4 indică că în formarea acestei molecule orbitalii atomici asemănători hidrogenului sînt modificaţi. S-a postulat că formarea moleculei de metan are loc dintr-o stare excitată a atomului de carbon (C*) cu energie puţin mai mare decît starea fundamentală (C). În această stare, sînt prezenţi patru orbitali de tip diferit de tip hidrogen. Aceşti orbitali sînt toţi echivalenţi şi pot fi consideraţi că reprezintă rezultatul amestecării unui orbital $2s$ cu trei orbitali $2p$ de tip hidrogen. Cei patru orbitali (hibrizi) sînt notaţi sp^3 (fiecare orbital are 1/4 din caracterul lui s şi 3/4 din caracterul lui p). Cei patru electroni de valenţă ai atomului de carbon se distribuie prin cei patru orbitali hibrizi, orbitali care sînt îndreptaţi spre colţurile unui tetraedru regulat.

Moleculele de metan se formează din interacţiunea fiecărui electron nepereche din orbitalii sp^3 ai atomului de carbon activat C* cu un electron din orbitalul $1s$ ai celor patru atomi de hidrogen. Rezultă un orbital molecular stabil atunci cînd orbitalii atomici se suprapun şi interacţionează. Fiecare orbital molecular conţine o pereche de electroni sub influenţa a *două* nuclee, a hidrogenului şi carbonului. Acest tip de orbital de legătură este sferic simetric faţă de axa de legătură şi dă naştere unei *legături* σ.

Cînd un atom de carbon formează legături duble şi triple, atomul C* încă mai foloseşte patru orbitali de legătură, însă aceştia diferă de orbitalii hibrizi sp^3 utilizaţi pentru formarea a patru legături covalente simple.

Scanned with OKEN Scanner

La formarea dublei legături (fig. 13-29) se formează trei orbitali de legătură prin hibridizarea unui orbital $2s$ cu doi orbitali $2p$ de tip hidrogen. Cei trei orbitali rezultanți sp^2 sînt coplanari și îndreptați spre colțurile unui triunghi echilateral; orbitalul p rămas nehibridizat este perpendicular pe planul orbitalilor sp^2. Înainte de legare, se distribuie cei patru electroni de valență, cîte unul pe fiecare din cei trei orbitali sp^2 și unul pe orbitalul p. În etilenă, electronii de pe orbitalii sp^2 se folosesc



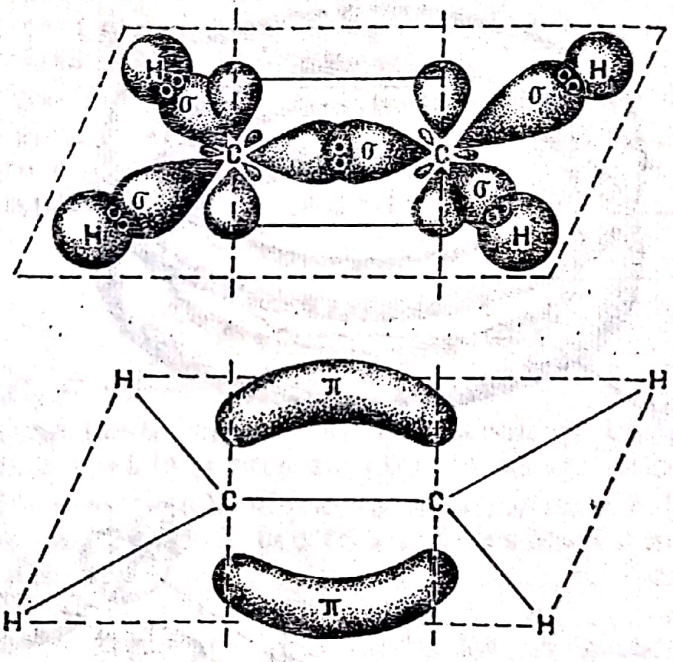


Fig. 13-29. Orbitali hibrizi: etilena.

pentru formarea unui schelet cu legături σ; legătura dintre atomii de carbon se completează prin interacțiunea electronilor orbitalului p, una pentru fiecare atom de carbon. Acești electroni interacționează ca să dea o *legătură* π. Aceasta diferă de legătura σ prin aceea că norul electronic nu are simetrie sferică față de axa de legătură, ci este concentrat în doi lobi unul deasupra și altul sub planul de legătură, extinzîndu-se peste cele două nuclee.

Scheletele de modele moleculare ilustrează bine această legătură; aici fasciculul de valențe sp^2 are axe pentru cele trei legături și două axe

Scanned with OKEN Scanner

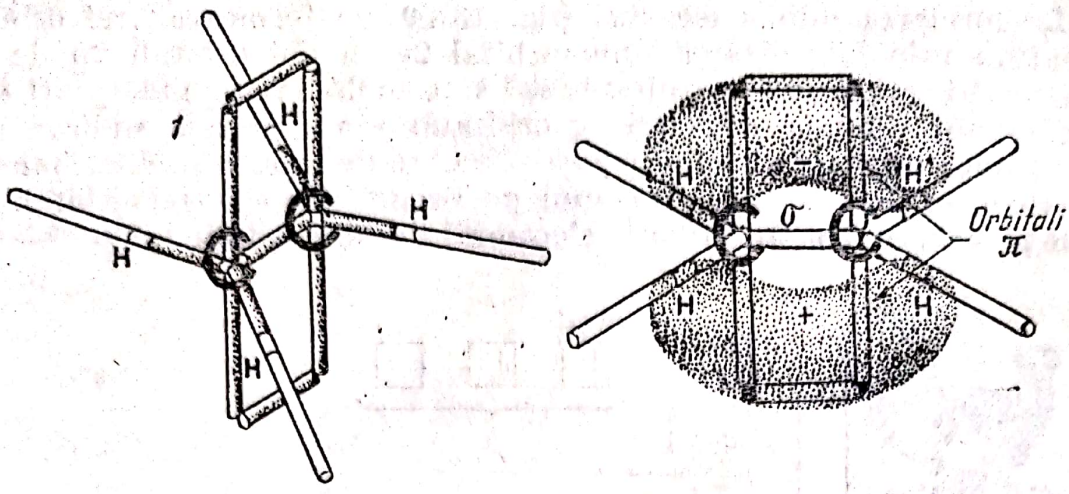
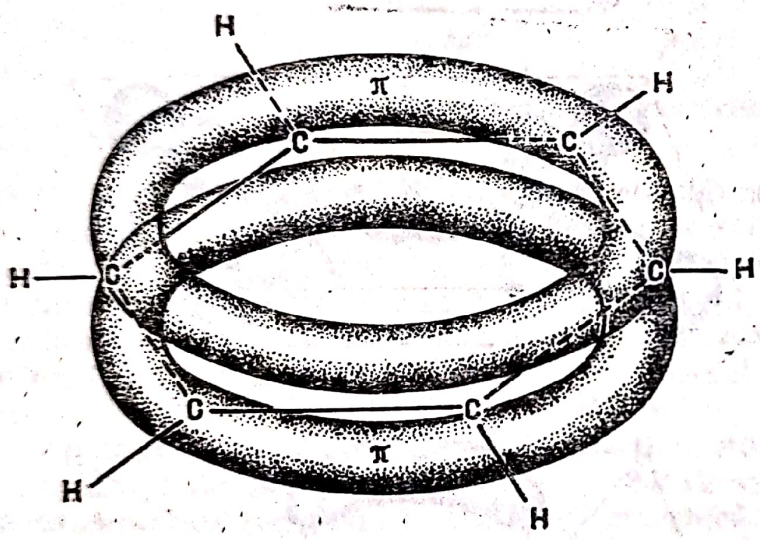


Fig. 13-30. Model de schelet molecular : etilena :
1 – întăritor unghiular ; *2* – orbitali.



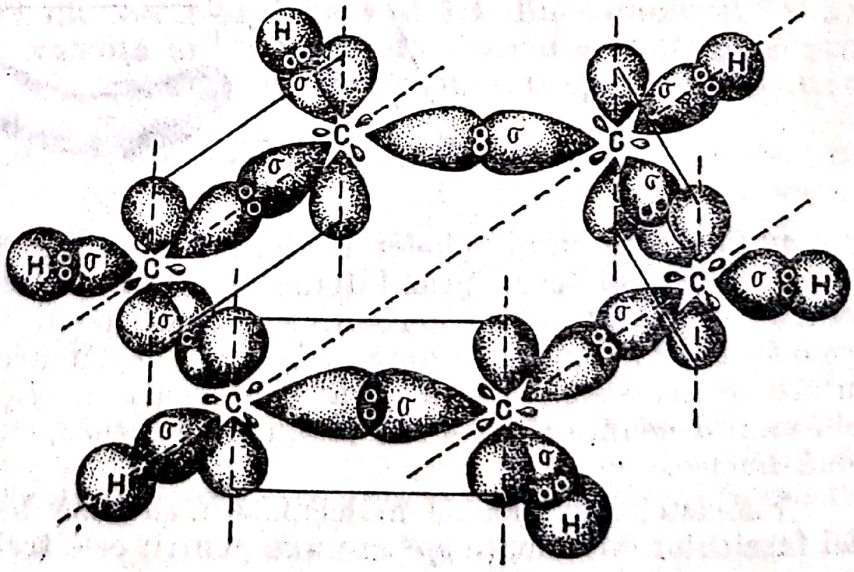


Fig. 13-31. Orbitali hibrizi :
benzenul.

Scanned with OKEN Scanner

pentru orbitalul *p*. Legătura π se reprezintă legînd cu punţi grupurile deasupra şi dedesubtul scheletelui de legătură (fig. 13-30).

Benzenul (C_6H_6) constituie un alt exemplu de legătură carbon-carbon în care este cuprinsă hibridizarea sp^2. Aici orbitalii sp^2 sînt utilizaţi în formă planară, cu un inel de legătură σ cu şase membri; legătura se completează prin interacţiunea electronilor orbitali *p*, unul pe fiecare atom de carbon formînd o reţea cu legături π. În această legătură π sînt cuprinşi exact şase electroni, distribuiţi egal în două inele deasupra şi dedesubtul planului inelului (fig. 13-31).

La formarea triplei legături (fig. 13-32) se formează doi orbitali de legătură prin hibridizarea orbitalilor 2*s* cu unul dintre orbitalii 2*p* de tipul hidrogen. Cei doi orbitali rezultanţi *sp* sînt coliniari şi perpendiculari pe cei doi orbitali *p* nehibridizaţi. Înainte de legare, cei patru electroni de valenţă sînt distribuiţi unul în fiecare din cei doi orbitali *sp* şi unul în fiecare din cei doi orbitali *p*. La acetilenă, electronii din orbitalii *sp* sînt utilizaţi să formeze un schelet cu legături σ, iar legătura între atomii de carbon se completează prin interacţiunea celor doi electroni orbitali *p* care rămîn de la fiecare atom de carbon. Tripla legătură constă dintr-o legătură σ şi două legături π; distribuţia totală rezultantă a electronilor de legătură este simetrică faţă de axa legăturii.

Situaţia aceasta se poate reprezenta comod folosind un schelet de model molecular şi un fascicul *sp* (fig. 13-33). Acestea au o axă pentru amîndouă legături coliniare σ şi două axe perpendiculare mutual pe orbitalii *p*. Legăturile π sînt reprezentate prin grupările de punte.

MODUL DE LUCRU

1. *Metan, etan, propan* C_3H_8 *şi ciclohexan* C_6H_{12}

a). Folosind bile tetravalente simple pentru carbon şi bastonaşe de legătură, se vor construi modele pentru fiecare din aceste molecule.

b). Pentru fiecare din aceste molecule se va construi un schelet de modele moleculare, adecvat proporţionale pentru a se arăta lungimile legăturilor şi ale razelor van der Waals.

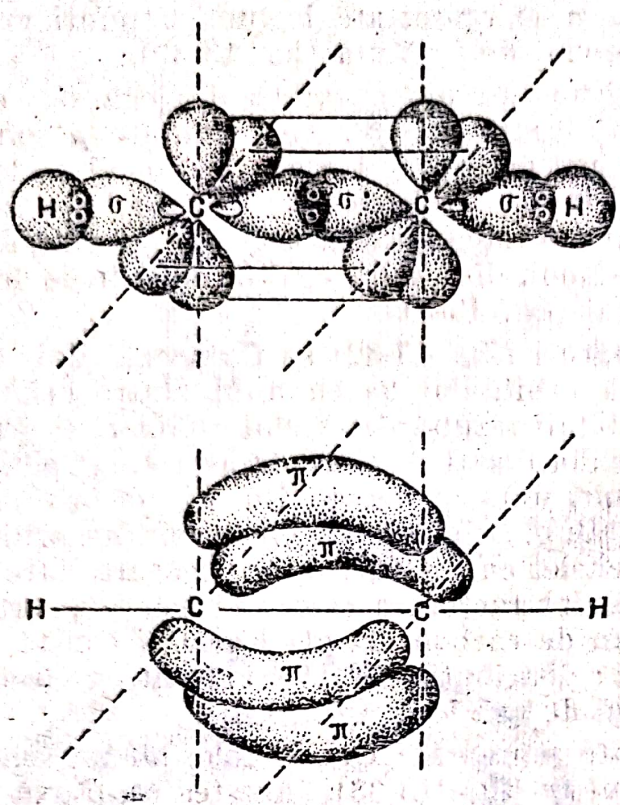
Modelul pentru etan şi ciclohexan se va păstra.

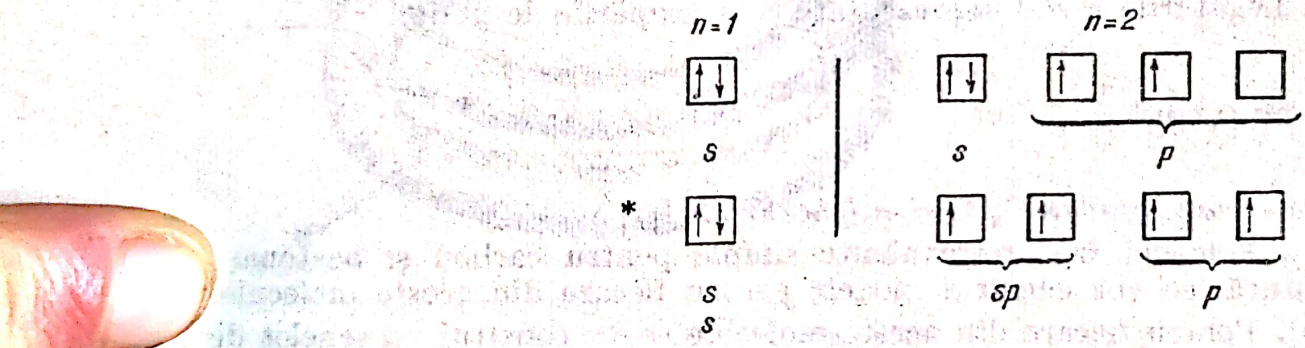
Se vor compara foarte atent scheletul modelelor cu *modelul* de *compactizare.*

Se vor trasa schiţe adecvate pentru modelele de etan şi metan, arătînd unghiul legăturilor, lungimea legăturii şi a razelor van der Waals. Pentru modelele de etan şi propan, se vor examina care sînt posibilităţile de rotaţie liberă în jurul legăturilor simple carbon-carbon şi se vor desena scheletele simple pentru cele mai probabile configuraţii. Pentru modelul ciclohexanului, se va observa tensiunea din configuraţia planară şi posibilitatea configuraţiilor de „baie" sau de „scaun" netensionate. Se va observa uşurinţa cu care se poate transforma o configuraţie în alta. Se vor trasa schiţe simple pentru ambele forme.

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 13-32. Orbitali hibrizi : acetilena.





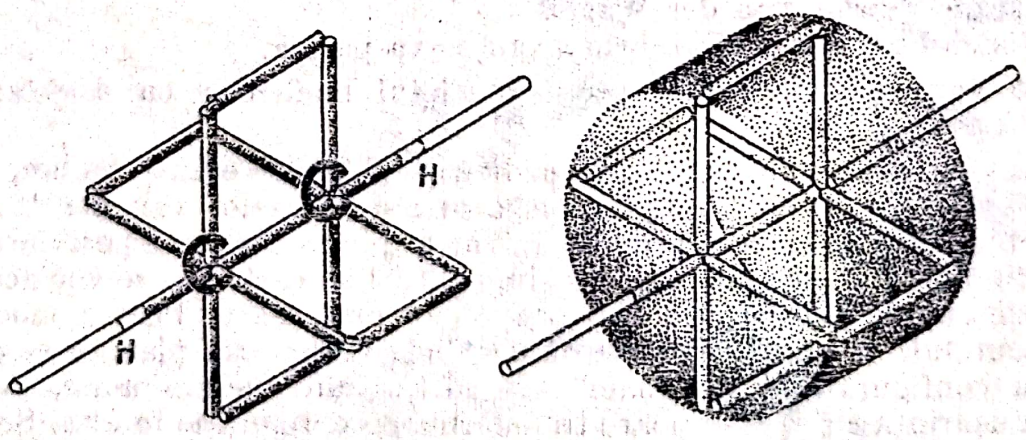


Fig. 13-33. Schelet pentru modelul molecular : acetilena.

Scanned with OKEN Scanner

2. *Etan, etilenă, acetilenă și benzen.*

a). Folosind o pereche de tetraedre, se vor construi modele pentru molecule de etan, etilenă și acetilenă. Se vor calcula lungimile relative ale legăturilor carbon-carbon, simple, duble și triple, după cum reiese din aceste modele. Se vor compara aceste lungimi calculate cu razele covalente din literatură ale legăturii simple, duble și triple a carbonului.

b). Utilizînd bile tetravalente simple pentru carbon și bastonașe și legături arcuite, se va construi cîte un model pentru fiecare din moleculele de etilenă, acetilenă și benzen. Aceste modele se vor păstra.

c). Pentru fiecare din etilenă, acetilenă și benzen se vor construi schelete de modele moleculare, indicînd legăturile σ și π; se vor dimensiona adecvat la scară ca să se arate lungimea legăturii și razele van der Waals.

Se va trasa o schiță simplă pentru fiecare model (inclusiv pentru etan), indicîndu-se tipul de hibridizare al carbonului, natura fiecărei legături, lungimea legăturii, unghiurile legăturii și razele van der Waals.

Se vor compara în mod critic modelele moleculare obținute din bile și bastonașe și din schelete cu cele de compactizare. Cum corespunde sau nu fiecare din aceste modele cu realitatea experimentală? Discuții.

3. Se vor construi modele de schelete, dimensionate adecvat la scară pentru a se arăta lungimile legăturilor și razele van der Waals pentru ciclopropan (C_3H_6) și pentru ciclobutan (C_4H_8). Se vor compara aceste modele cu modelul de schelet al ciclohexanului (C_6H_{12}).

Se vor discuta stabilitățile relative ale compușilor cu inel mic format dintr-un schelet de atomi de carbon tetraedrici.

4. Se vor examina modelele unui cristal de diamant și de grafit. Se va determina în fiecare caz tipul de hibridizare al atomilor de carbon, natura legăturilor și unghiurile legăturilor. Din măsurători aproximative și din dimensiunile acestor modele se va determina lungimea legăturii în diamant și în grafit și separarea straturilor de grafit.

D. SIMETRIA ȘI PROPRIETĂȚILE SIMETRIEI

Aprecierea artelor vizuale ca pictura, sculptura și arhitectura este strîns legată de perceperea simetriei de aranjare echilibrată a obiectelor. Fiecare își dă seama de diferitele grade de simetrie; de exemplu un cerc este mai simetric decît un pătrat, care la rîndul său este mai simetric decît un dreptunghi.

Simetria și recunoașterea diferitelor grade de simetrie este tot atît de importantă în știință și se obișnuiește în cadrul studierii structurii chimice să se descrie care sînt relațiile atomilor dintr-o moleculă din punctul de vedere al simetriei aranjării lor. Astfel o moleculă de bioxid de carbon este mai simetrică decît o moleculă de sulfură de carbonil:

$$O = C = O \qquad O = C = S$$

Simetria are de asemenea un rol important în multe alte aspecte ale chimiei. În spectroscopie, diferite moduri de vibrație ale unei molecule

Scanned with OKEN Scanner

se pot caracteriza prin tipul lor de simetrie, simetria funcţiilor de undă şi a norilor de electroni avînd un rol important în teoria valenţei.

Prezintă din ce în ce mai mare importanţă cunoaşterea aplicaţiei simetriei la sistemele chimice şi rolul acesteia. Acest exerciţiu este o introducere calitativă în simetria legată de formele geometrice simple şi aranjarea atomilor în moleculele izolate.

Diferitele feluri de simetrie pe care le poate poseda o moleculă se împart în mod convenţional în cinci elemente de simetrie :

1. Un centru de simetrie, notat cu i.
2. O axă de simetrie, care în acelaşi timp este şi axă de rotaţie de ordinul p notată cu C_p.
3. Un plan (oglindă) de simetrie, notat cu σ.
4. O axă de rotaţie şi de reflexie, notată cu S_p.
5. Identitatea, notată cu E (sau I).

O anumită moleculă poate avea toate sau o parte (dar cel puţin una) din aceste elemente de simetrie. Astfel este posibil un singur centru de simetrie, sau mai multe axe de rotaţie de acelaşi fel sau diferite, unul sau mai multe plane (oglindă) şi una sau mai multe axe de rotaţie — reflexie. Toate moleculele au elemente de identitate.

În discuţia despre simetrie care urmează, descrierile se pot urmări mai uşor, examinînd modelele puse la dispoziţie la momentul oportun.

CENTRUL DE SIMETRIE

O moleculă are un centru de simetrie dacă prin reflexie în punctul central din structură (inversare) molecula se transformă într-o structură echivalentă care nu se poate deosebi de orientarea în spaţiu a originalului. Pentru fiecare atom avînd coordonatele x, y, z, trebuie să existe un atom identic cu coordonatele $-x$, $-y$, $-z$. De exemplu :

1. Bioxidul de carbon, CO_2 (fig. 13-34, *a*) are atomul de carbon în centru de simetrie.

2. Benzenul, C_6H_6 (fig. 13-34, *b*) are centrul de simetrie în centrul unui hexagon. Se observă că centrul de simetrie nu trebuie să fie neapărat un atom.

3. Ionul oxalat, $C_2O_4^{2-}$ (fig. 13-34, *c*) are centrul de simetrie la mijlocul lungimii legăturii C—C.

4. Dibromdicloretanul (fig. 13-34, *d*) are un centru de simetrie numai în forma sa optic inactivă. Condiţiile existenţei unui centru de simetrie nu sînt îndeplinite în forma optic activă.

Axele de simetrie, de rotaţie de ordinul p, C_p

O axă de simetrie, care este în acelaşi timp şi axă de rotaţie de ordinul p, este o axă imaginară, în jurul căreia se pot roti moleculele şi să dea după o revoluţie completă, p orientări care nu se pot distinge de original. Refe-

Scanned with OKEN Scanner

se pot caracteriza prin tipul lor de simetrie, simetria funcţiilor de undă şi a norilor de electroni avînd un rol important în teoria valenţei.

Prezintă din ce în ce mai mare importanţă cunoaşterea aplicaţiei simetriei la sistemele chimice şi rolul acesteia. Acest exerciţiu este o introducere calitativă în simetria legată de formele geometrice simple şi aranjarea atomilor în moleculele izolate.

Diferitele feluri de simetrie pe care le poate poseda o moleculă se împart în mod convenţional în cinci elemente de simetrie:

1. Un centru de simetrie, notat cu i.
2. O axă de simetrie, care în acelaşi timp este şi axă de rotaţie de ordinul p notată cu C_p.
3. Un plan (oglindă) de simetrie, notat cu σ.
4. O axă de rotaţie şi de reflexie, notată cu S_p.
5. Identitatea, notată cu E (sau I).

O anumită moleculă poate avea toate sau o parte (dar cel puţin una) din aceste elemente de simetrie. Astfel este posibil un singur centru de simetrie, sau mai multe axe de rotaţie de acelaşi fel sau diferite, unul sau mai multe plane (oglindă) şi una sau mai multe axe de rotaţie — reflexie. Toate moleculele au elemente de identitate.

În discuţia despre simetrie care urmează, descrierile se pot urmări mai uşor, examinînd modelele puse la dispoziţie la momentul oportun.

CENTRUL DE SIMETRIE

O moleculă are un centru de simetrie dacă prin reflexie în punctul central din structură (inversare) molecula se transformă într-o structură echivalentă care nu se poate deosebi de orientarea în spaţiu a originalului. Pentru fiecare atom avînd coordonatele x, y, z, trebuie să existe un atom identic cu coordonatele $-x$, $-y$, $-z$. De exemplu:

1. Bioxidul de carbon, CO_2 (fig. 13-34, *a*) are atomul de carbon în centru de simetrie.

2. Benzenul, C_6H_6 (fig. 13-34, *b*) are centrul de simetrie în centrul unui hexagon. Se observă că centrul de simetrie nu trebuie să fie neapărat un atom.

3. Ionul oxalat, $C_2O_4^{2-}$ (fig. 13-34, *c*) are centrul de simetrie la mijlocul lungimii legăturii C—C.

4. Dibromdicloretanul (fig. 13-34, *d*) are un centru de simetrie numai în forma sa optic inactivă. Condiţiile existenţei unui centru de simetrie nu sînt îndeplinite în forma optic activă.

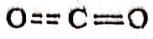
Axele de simetrie, de rotaţie de ordinul p, C_p

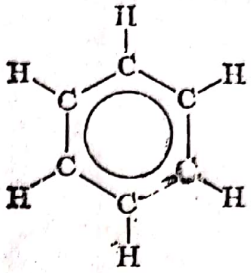
O axă de simetrie, care este în acelaşi timp şi axă de rotaţie de ordinul p, este o axă imaginară, în jurul căreia se pot roti moleculele şi să dea după o revoluţie completă, p orientări care nu se pot distinge de original. Refe-

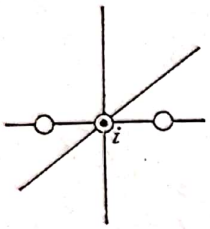
Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

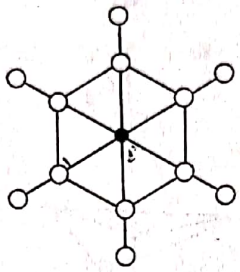
Fig. 13-34. Centre de simetrie: *a* – bioxid de carbon CO_2; *b* – benzen C_6H_6; *c* – ionul oxalat $C_2O_4^{2-}$; *d* – dibrom-dicloretan.



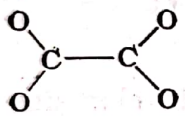


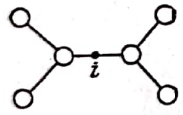


a

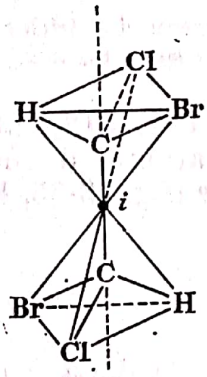


b

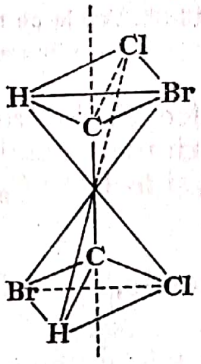




c



d



rindu-ne la molecula de benzen, C_6H_6 (fig. 13-35, *a*) o rotaţie de 60° în jurul axei perpendiculare pe planul inelului şi trecînd prin centrul de simetrie *i* dă o moleculă de benzen care nu se deosebeşte de molecula care nu a fost supusă rotaţiei.

În mod similar, orientările care nu se pot distinge de original se obţin prin rotaţii de 120, 180, 240, 300 şi 360°. Astfel cînd $p = 6$ şi axa de rotaţie este o axă în jurul căreia aceeaşi faţă sau muchie revine de şase ori, se înseamnă cu C_6. Cu această axă coincide axa C_2 şi C_3, deoarece rotaţiile de 180° şi de 120° vor da de asemenea o moleculă de benzen care nu se deosebeşte de cea originală. Perpendicular pe axa C_6 sînt axele C_2; trei din acestea trec prin centrul de simetrie şi prin perechile de atomi de carbon opuse diagonal şi trei trec prin centrul de simetrie şi la mijlocul distanţei prin legăturile paralele carbon-carbon.

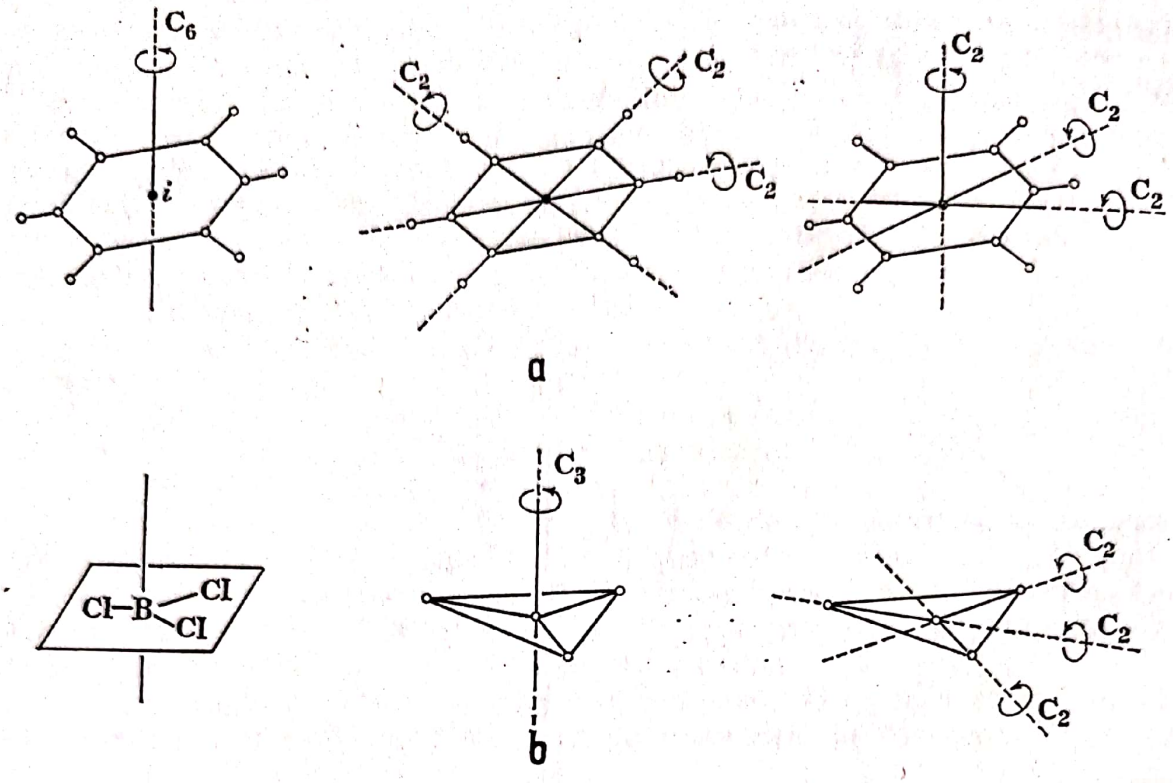


Fig. 13-35. Axele de rotaţie ale benzenului şi triclorurii de bor :
a — benzen C_6H_6 ; *b* — triclorură de bor BCl_3.

Într-o moleculă de triclorură de bor, BCl_3, atomii de clor sînt la colţurile unui triunghi echilateral iar atomul de bor în centru. Există *o singură axă* C_3 şi *trei axe* C_2 de simetrie (fig. 13-35, *b*).

Plane de simetrie, σ

Un plan de simetrie împarte o molecuă în două : o parte fiind oglinda celeilalte părţi. Planul despre care este vorba poate fi vertical, orizontal sau diagonal faţă de axa cea mai mare de simetrie ; acest lucru se notează cu un indice *v*, *h* sau *d*. Molecula de apă are două plane de simetrie. Considerînd planul *yz* din fig. 13-36, se vede că partea din molecula de apă din dreapta planului este imaginea părţii din stînga. Molecula de apă mai are un plan de simetrie în planul *xy*, planul în care sînt aşezaţi toţi atomii. Ambele plane sînt notate cu σ_v, deoarece amîndouă sînt verticale faţă de axa principală de simetrie (axa C_2 este arătată în direcţia *y*). S-a convenit ca unul din plane să fie notat σ_v'.

Un alt caz comun este acela al unui tetraedru, care are de asemenea un unghi drept. O cale utilă în care se poate construi molecula tetraedrică este să se traseze în interiorul unui cub, aşa cum este arătat în fig. 13-37. Cele două plane de simetrie sînt apoi plane diagonale perpendiculare ale cubului.

Scanned with OKEN Scanner

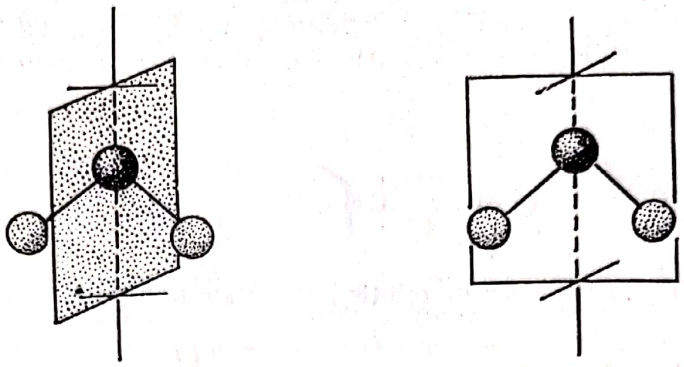


Fig. 13-36. Planurile de simetrie ale unei molecule de apă.

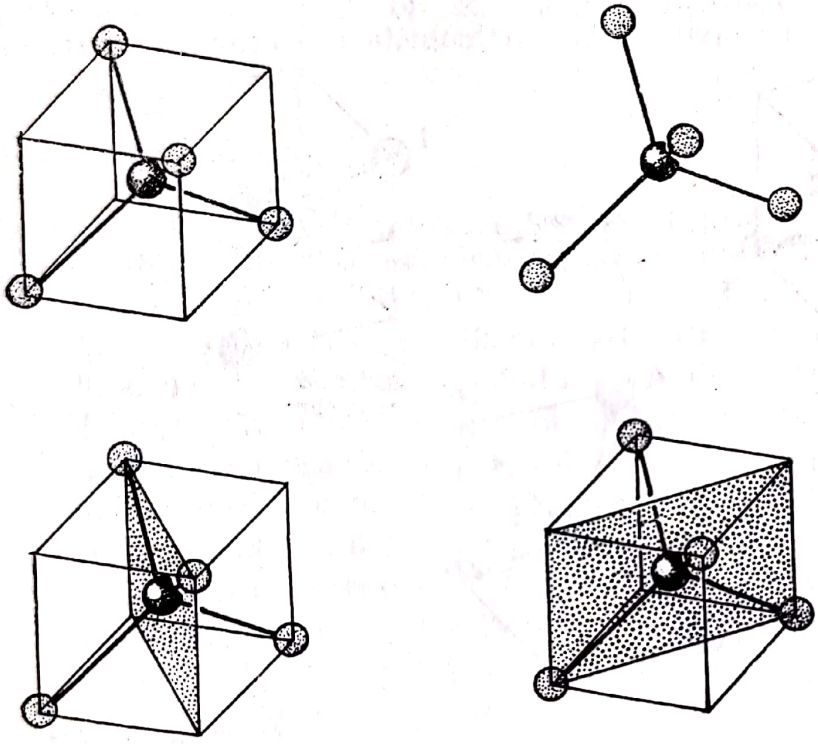


Fig. 13-37. Planurile de simetrie ale unei molecule de metan.

Axa de rotație-reflexie, S_p

Acest element de simetrie special, axa de rotație-reflexie, este greu de detectat într-o moleculă. Îl au moleculele ca *trans*-dicloretilena (fig. 13-38) și după cum îi spune și numele, o configurație care nu se deosebește de original se obține *fie* prin rotație în jurul axei urmată de reflexie într-un plan de oglindă, *fie* prin reflexie urmată de rotație. În acest exemplu, rotația este de 180°, axa este C_2 și elementul de simetrie se notează S_2. În general pentru o rotație-reflexie în jurul unei axe p, acest element de simetrie se notează S_p.

Scanned with OKEN Scanner

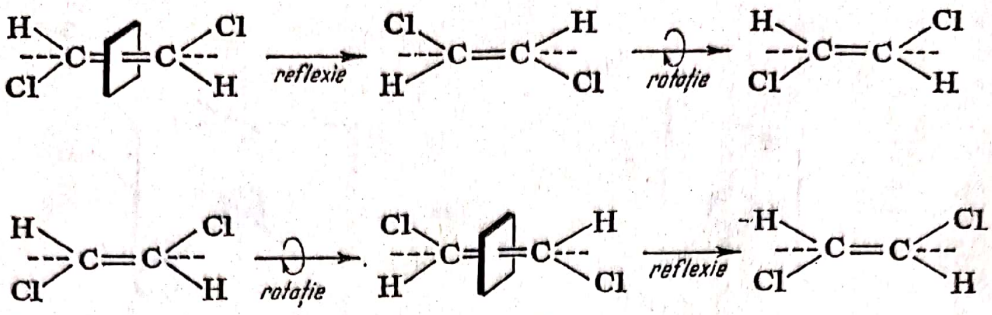


Fig. 13-38. Axele de rotație reflexie ale *trans*-dicloretilenei.

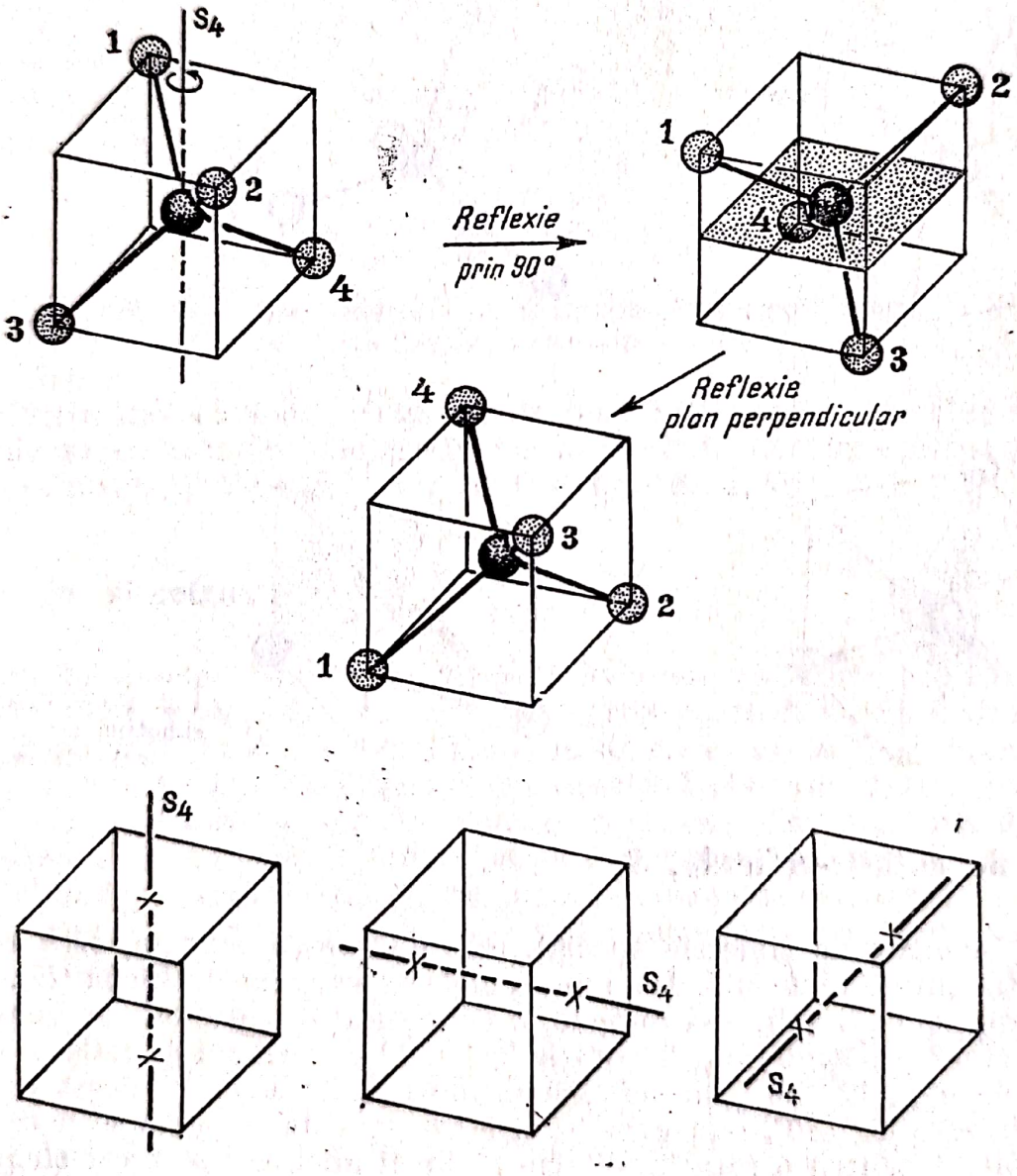


Fig. 13-39. Axele de rotație-reflexie ale metanului.

Scanned with OKEN Scanner

Este posibil să existe mai multe axe de rotaţie-reflexie în moleculă. Astfel, în cazul unei molecule tetraedrice de metan, există trei astfel de axe, una trecînd prin centrul fiecăreia din feţele unui cub circumscris (fig. 13-39).

Identitatea, *Ê* (sau *I*)

Elementul de simetrie-identitate pare la prima vedere a fi ceva banal. Acest lucru rezultă cînd *nu are loc* nici o operaţie de simetrie în moleculă. Cînd nu se execută nici o operaţie, nu numai că există *o orientare echivalentă* sau *de nedistins*, ci o moleculă care de asemenea este *identică* cu originalul. Toate moleculele au un element de simetrie de identitate chiar dacă nu au alte proprietăţi de simetrie. Identitatea este importantă în tratarea matematică a elementelor de simetrie (teoria grupurilor).

MODUL DE LUCRU

Se vor studia modelele următoarelor molecule sau ioni. Se vor trasa diagrame care să ilustreze numărul de elemente de simetrie detectabile la trei din modele, şi anume la:

1. molecula triatomică liniară AB_2; de exemplu CO_2 sau $HgCl_2$;
2. molecula triatomică îndoită AB_2; de exemplu H_2O sau $SnCl_2$;
3. molecula trigonală planară, AB_3,; de exemplu BF_3 sau BCl_3;
4. molecula tetraedrică AB_4; de exemplu CCl_4 sau SnI_4;
5. molecula sau ionul planar AB_4; de exemplu $PtCl_4^{2-}$;
6. molecula piramidală AB_3; de exemplu PCl_3 sau NH_3;
7. molecula bipiramidală trigonală AB_5; de exemplu PCl_5;
8. molecula sau ionul octaedric AB_6; de exemplu SF_6.

E. IZOMERIE

Termenul *izomerie* se referă la un număr de substanţe, care au toate aceeaşi formulă moleculară, dar au aranjamente diferite ale atomilor în molecule şi de aici şi proprietăţi diferite.

Discutînd despre izomerie, este convenabil să se trateze compuşii organici şi anorganici ca unităţi separate. Cu carbonul, accentul se pune fie pe configuraţia tetraedrică caracteristică atomului de carbon care formează legături simple, fie pe lipsa de rotaţie liberă în jurul dublei legături. Cu compuşii anorganici, accentul se pune pe pătratul planar şi pe configuraţiile octaedrice întîlnite în mod obişnuit, cînd un atom metalic central este legat chimic sau coordinativ cu patru sau şase grupe înconjurătoare.

Scanned with OKEN Scanner

Izomeria de structură. Adesea, pentru o formulă moleculară anumită sînt posibile mai multe structuri. Ele diferă după cum sînt legați atomii între ei, adică după aranjamentul „de secvență" al atomilor. Astfel, molecula C_3H_8O are *trei izomeri structurali* :

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$ alcool propilic normal p.f. — 72,9°C

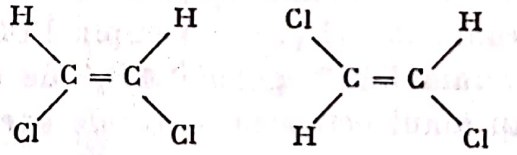
$CH_3 - CH(CH_3) - OH$ alcool izopropilic p.f. 82,3°C

$CH_3 - O - CH_2 - CH_3$ eter metil-etilic p.f. 7,9°C

Stereoizomerie. Moleculele cu o secvență anumită a atomilor pot avea adesea izomeri care se deosebesc prin orientări diferite ale atomilor sau ale grupelor de atomi în spațiu. Această caracteristică este cunoscută sub denumirea de *stereoizomerie* și în mod convențional este împărțită în *izomerie geometrică* și *izomerie optică.*

1. *Izomeria geometrică.* Izomerii geometrici apar cînd moleculele care au aceeași secvență de atomi au geometrii diferite sau aranjamente spațiale ale atomilor. De obicei doi izomeri geometrici au proprietăți fizice distincte, și sînt necesare cantități relativ mari de energie să transforme un izomer în celălalt.

Cînd se unesc doi atomi de carbon printr-o dublă legătură, restricția rotației în jurul legăturii (legătură „rigidă") permite de obicei izolarea independentă a *izomerilor geometrici* stabili. Astfel, dicloretilena există în două forme stabile :



cis - dicloretilenă
p.t. = — 80,5°C
p.f. = 60,1°C

trans - dicloretilenă
p.t. = — 50°C
p.f. = 48,4°C

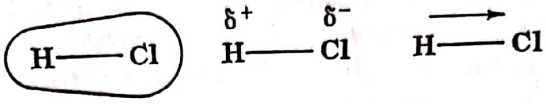
Prefixele *cis* (de partea aceasta) și *trans* (peste) se utilizează ca să indice dacă substituenții sînt de aceeași parte sau în partea opusă dublei legături.

Structurile geometrice ale unor asemenea izomeri se stabilesc pe baza diferențelor de comportare chimică, dar în mod obișnuit se utilizează proprietățile chimice pentru distingerea unor asemenea structuri. O metodă larg utilizată este folosirea măsurătorilor cu ajutorul difracției razelor X pentru a se determina pozițiile relative ale tuturor atomilor unui cristal molecular.

O altă metodă de largă aplicabilitate este măsurarea momentelor de dipol. Un dipol-moment se poate ilustra dacă ne referim la o simplă

Scanned with OKEN Scanner

moleculă de HCl. Aici perechea de electroni de legătură este împărţită în mod inegal şi legătura este polar covalentă, combinînd împărţirea electronică cu existenţa unor zone cu sarcini net negative şi pozitive, sau poli. Împărţirea este astfel făcută încît există o sarcină parţial negativă δ^- la capătul clorurat al moleculei şi o sarcină parţial pozitivă de aceeaşi mărime δ^+ în capătul hidrogenat al moleculei :



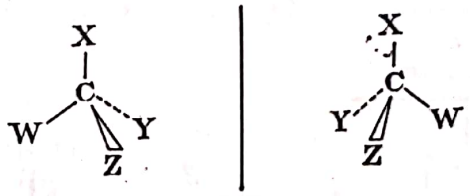
Dipol-momentul μ al moleculei este produsul dintre mărimea sarcinii parţiale δ şi distanţa de separare l.

$$\mu = \delta \cdot l.$$

Dipol-momentele moleculelor se pot determina experimental şi dau indicaţii numeroase cu privire la structura moleculei. În forma *cis* a dicloretilenei, legăturile de dipol se adaugă la dipol-momentul diferit de zero pentru moleculă, în timp ce pentru forma *trans*, dipolul net este zero.

În general, forma *trans* a unei perechi de izomeri *cis* şi *trans* au un dipol-moment egal cu zero, un punct de fierbere mai jos, un punct de topire mai înalt şi o solubilitate mai mică în solvenţii polari decît forma *cis*. De asemenea este recunoscut că formele *trans* sînt mai stabile decît formele *cis* şi transformarea formei *cis* în *trans* are loc în condiţii blînde.

2. *Izomerie optică*. În anul 1874 van't Hoff şi Le Bel au recunoscut că drept rezultat al geometriei tetraedrice se pot ataşa patru grupe diferite la un atom central de carbon, pe două căi distinct diferite :



Aceste două structuri nu se pot suprapune ; ele reprezintă molecule diferite. Moleculele sînt înrudite printr-o simplă relaţie de simetrie conform căreia ele sînt imaginea în oglindă a celeilalte ; adică prin reflexie într-o oglindă plană, o moleculă devine identică cu cealaltă din toate punctele de vedere. Moleculele se pot caracteriza ca imagini în oglindă care nu se suprapun ; adesea numim aceste molecule *levogire* L şi *dextrogire* D. Un exemplu al acestui fel de izomerie îl constituie acidul lactic :

Astfel de molecule se numesc *enantiomeri*. O pereche de enantiomeri au proprietăţi fizice identice, ca temperatura de topire, temperatura de fierbere, presiunea de vapori şi solubilitatea, însă membrii perechii diferă după felul în care interacţionează cu mediul asimetric.

Din punct de vedere fizic, o proprietate care le deosebeşte este interacţiunea cu lumina plan polarizată. Această proprietate este atît de distinctă încît moleculele se numesc *izomeri optici*. Lumina obişnuită se poate considera ca o mişcare de undă în care vibraţiile au loc în toate planele perpendiculare pe direcţia de propagare. Vibraţiile pot fi descompuse în două componente (y şi z) aşezate în unghi drept una faţă de cealaltă. Unele materiale ca polaroidul acţionează ca polarizor şi anume refractă ambele componente în mod selectiv în aşa fel încît lumina emergentă este polarizată într-un singur plan. O bucată de polaroid se poate utiliza ca analizor ca să detecteze planul fasciculului de lumină polarizată. Dacă un fascicul de lumină plan-polarizată trece prin polaroid va avea maximum de intensitate dacă lumina şi polaroidul sînt în aceeaşi fază.

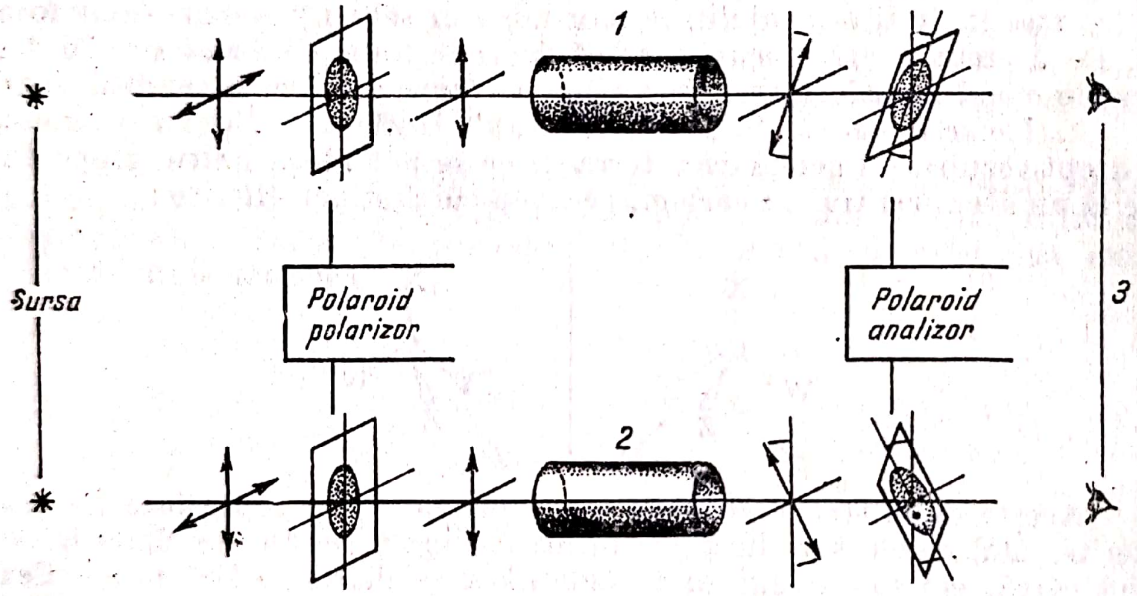


Fig. 13-40. Diagrama schematică a unui polarimetru:
1 — soluţia unui D-enantiomer; *2* — soluţia unui L-enantiomer; *3* — observator.

Cînd lumina plan-polarizată trece prin soluţiile separate ale doi enantiomeri, se găseşte întotdeauna că una din soluţii roteşte planul luminii polarizate în direcţia inversă acelor unor ceasornice (stîng sau levogir; L, —) faţă de privirea observatorului; cealaltă soluţie roteşte planul luminii polarizate în direcţia acelor unui ceasornic (drept sau dextrogir; D, +) faţă de privirea observatorului. Unghiul de rotaţie se poate determina folosind un polarimetru (fig. 13-40).

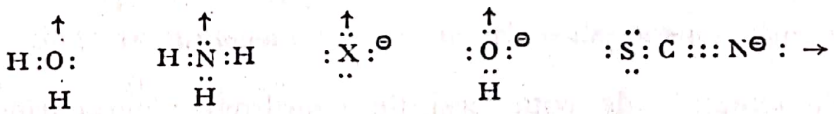
Scanned with OKEN Scanner

S-a găsit că unghiul de rotaţie este o caracteristică a enantiomerului, însă depinde de solvent, de concentraţia soluţiei, de lungimea de undă a luminii şi de temperatură. După cum se poate vedea, o soluţie care conţine cantităţi egale din fiecare membru al perechii de izomeri optic-active nu dă o rotaţie netă şi este optic-inactivă.

Din punct de vedere chimic există de asemenea proprietăţi care deosebesc izomerii optici datorită interacţiunii lor cu mediile asimetrice. Cele două forme optic active ale acidului lactic vor reacţiona cu un enantiomer cu bază optic activă şi vor rezulta două săruri cu proprietăţi deosebite. Însăşi natura este o sursă convenabilă de compuşi puri optic activi; unele procese naturale produc în special unul din membri perechii respective. Alcaloidul stricnină $C_{21}H_{22}O_2N_2$, aşa cum se izolează din plante este optic activ. Un aspect important al acestei molecule cam complicate este atomul de bază, azotul, care reacţionează cu un acid şi formează o sare. Astfel un amestec de acizi D şi L lactici pot fi separaţi deoarece sărurile lor cu D-stricnina au proprietăţi diferite; de exemplu sensibilităţile diferă şi se pot separa prin cristalizare fracţionată. Acizii lactici puri, optic activi se pot regenera fiecare în parte din sărurile separate.

Complecşi de coordinaţie

Un *complex de coordinaţie* constă dintr-un atom de metal la care se ataşează un număr de alte grupe denumite *liganzi*, în legături de coordinaţie. Liganzii obişnuiţi sînt molecule ca H_2O sau NH_3, sau ioni ca Cl^-, Br^-, I^-, OH^- şi SCN^-:



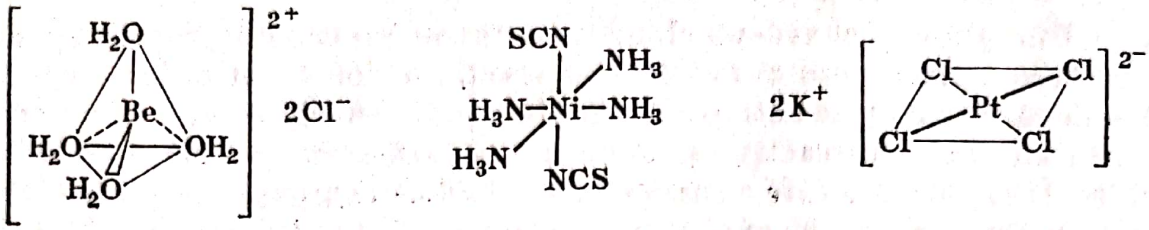
Caracteristica importantă a grupei de liganzi este perechea de electroni neparticipanţi disponibilă pentru formarea unei legături coordinative cu atomul de metal. Numărul de liganzi care se pot ataşa de un anumit metal depide de numărul perechilor de electroni pe care-i poate accepta. În cazul majorităţii atomilor metalici se pot plasa cel puţin patru perechi de electroni în învelişul de valenţă, dar sînt multe cazuri de complecşi de coordinaţie unde atomul de metal are loc pentru mai mult decît patru perechi; şase perechi de electroni este un lucru obişnuit pentru metalele de tranziţie. Atomul de metal în complex poate avea diferite stări de oxidare şi aranjamentul grupelor este în majoritate determinat cu ajutorul studiului prin difracţie cu raze X asupra compusului cristalin. Complexul poate fi neutru, anionic sau cationic.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple simple de complecşi de coordinaţie sînt :

trans

$BeCl_2 \cdot 4H_2O$ (s) $Ni(NH_3)_4(NCS)_2$ (s) $K_2(PtCl_4)$ (s)

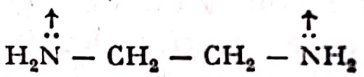


tetraedric octaedric patrat planar[1])

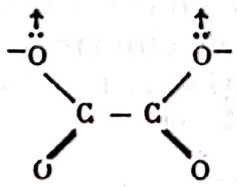
În fiecare caz este posibilă o serie de complecşi prin înlocuirea uneia sau mai multor grupe de coordinaţie cu liganzi diferiţi. În unele cazuri acest lucru se poate realiza în mai multe feluri, dînd naştere la izomeri *cis*, *trans* sau optici.

Liganzi chelaţi. Liganzii simpli ca NH_3 şi Cl^- pot forma numai o singură legătură de coordinaţie cu un atom de metal. Alţi liganzi au perechile de electroni neparticipanţi astfel aranjaţi pe un şir de atomi încît se pot ataşa ei înşişi la un atom de metal, la două sau mai multe părţi de coordinaţie. Astfel de liganzi se referă la *liganzi multidentaţi* sau *chelaţi* („în formă de cleşti").

Exemple de liganzi chelaţi sînt :



etilendiamină (en)



ion oxalat

Unele exemple de complecşi de coordinaţie octaedrici cu aceşti liganzi sînt arătaţi în fig. 13-41; exemplele arată respectiv grupa de 1, 2 şi 3 de punţi ataşate la atomul de metal central.

Procedeul J. Izomeri geometrici

1. *Acizii maleic şi fumaric.* Aceşti acizi au aceeaşi formulă moleculară $CH(COOH)_2$, şi de fapt sînt izomeri *cis* şi *trans*. Au proprietăţi diferite, dar asemănările apropiate ale structurilor lor se pot demonstra prin reacţii chimice.

[1]) Stereochimia complecşilor de coordinaţie nu poate fi prevăzută întotdeauna numai prin simpla teorie, deoarece, la un metal de tranziţie, trebuie să se ţină seama de interacţiunea perechii de electroni de legătură cu electronii *d* neparticipanţi. Astfel, pătratul planar al celor patru valenţe de coordinaţie ca şi tetraedrul aşteptat al celor patru valenţe de coordinaţie este comun metalelor de tranziţie.

Scanned with OKEN Scanner

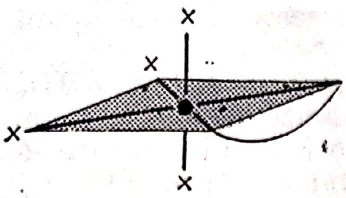
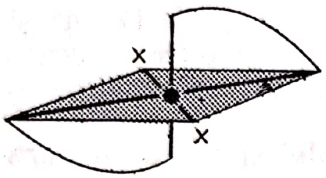
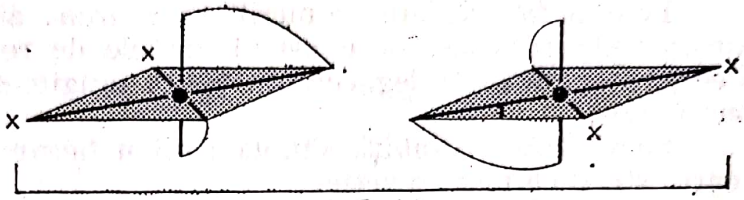


Fig. 13-41. Complecşi de coordinaţie octaedrici (s-a omis să se indice sarcinile complecşilor):
● — atom de metal central; x — ligand monochelatic;
(— ligand dichelatic de punte).

$K[CoCl_4(en)]$

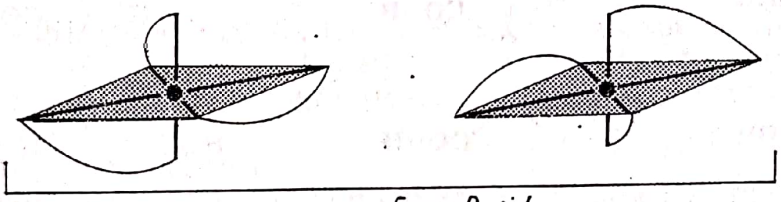


Forma trans



Forma cis D şi L

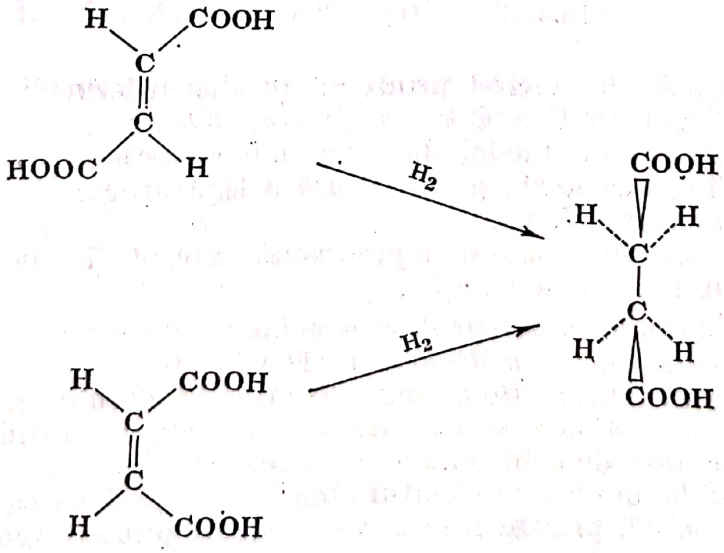
$K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ sau $[CoCl_2(en)_2]Cl$



Forma D şi L

$K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ sau $[Co(en)_3]Cl_3$

a) Ambii izomeri dau acid succinic prin hidrogenarea dublei legături:



Există un singur izomer de acid succinic, deoarece există o singură rotaţie liberă în jurul legăturii C — C.

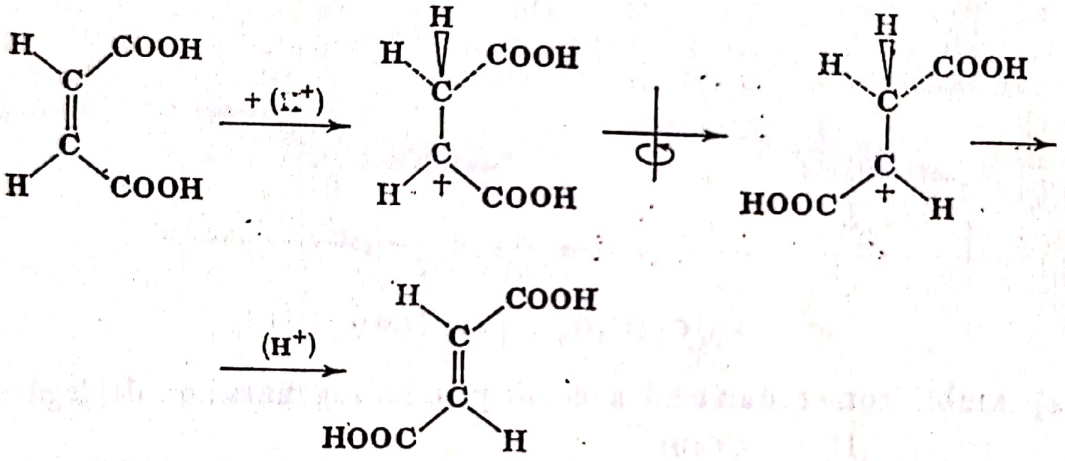
Se vor construi modele de izomeri ai lui *cis* şi *trans* $CH(COOH)_2$ şi ai acidului succinic, folosind bile simple tetravalente pentru carbon, arcuri pentru dublele legături şi bile de diferite culori, o culoare care să reprezinte H ca substituent şi alta care să reprezinte întreaga grupă COOH substituită. Convingeţi-vă personal că există numai un singur produs comun de hidrogenare de la ambii izomeri.

b) Ambii izomeri se pot transforma prin încălzire blîndă într-o anhidridă identică, însă izomerul *cis* reacţionează mai repede decît *trans*. O hidroliză blîndă a anhidridei o dă numai izomerul *cis*.

Pentru fiecare din izomerii *cis* şi *trans* ai lui $CH(COOH)_2$ cît şi pentru anhidridă se vor construi modele de reţele moleculare la scară adecvată arătîndu-se legăturile σ şi π, lungimea legăturii şi razele van der Waals.

Se va trasa o schiţă simplă pentru fiecare model şi se va contura scurt stereochimia reacţiei.

Izomerul *cis* poate fi transformat repede în izomer *trans* prin tratare cu acizi halogenaţi :



Conversia are loc trecînd printr-un produs intermediar cu rotaţie liberă în jurul legăturii C — C.

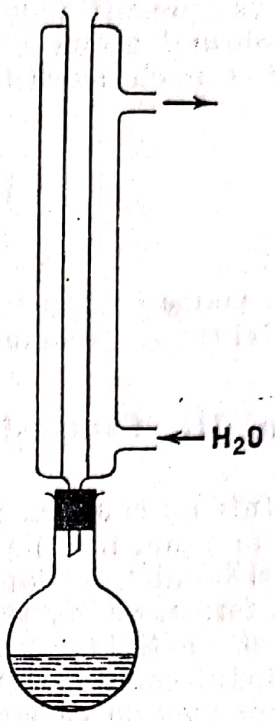
Se va construi un model de reţea moleculară la scara adecvată pentru produsul intermediar, şi se vor arăta legăturile σ, lungimea legăturii şi razele van der Waals.

Se va desena o schiţă simplă a produsului intermediar şi se va descrie în mod concis stereochimia reacţiei.

2. *Transformarea experimentală a acidului maleic în acid fumaric.* Se vor dizolva complet 10 g de acid maleic în 10 ml apă caldă într-un balon mic cu fund rotund. Se adaugă 20 ml acid clorhidric, se va ataşa un condensator de reflux şi se va refluxa încet amestecul timp de 30 min (fig. 13-42). Cristalele de acid fumaric cristalizează curent din soluţia fierbinte. Se va răci balonul şi conţinutul pînă la temperatura camerei. Se va izola substanţa solidă prin filtrare la vid printr-o pîlnie Büchner şi se va

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 13-42. Aparat pentru transformarea acidului maleic în acid fumaric.



recristaliza dintr-o soluţie de HCl 1 M. Se vor compara cristalele de acid fumaric preparate ca mai sus cu acelea dintr-o probă autentică şi cu acelea ale materialului iniţial, din următoarele puncte de vedere :

— solubilitate în apă ;
— acţiunea căldurii.

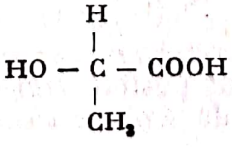
Se vor încălzi uşor porţiuni mici de cristale de acid fumaric şi de acid maleic în eprubete separate la un bec bunsen mic şi în acelaşi timp.

Care este izomerul *cis* ; acidul maleic sau fumaric ?

Procedeul II. Izomerie optică

Se vor obţine două tetraedre şi se vor numerota cele patru colţuri ale fiecăruia (1, 2, 3, 4). Vă veţi convinge personal că acestea se pot face numai în două feluri.

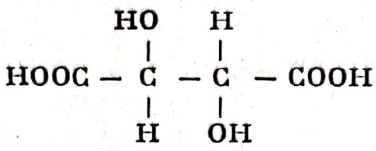
Se vor pregăti modele din bile şi bastonaşe pentru acidul lactic, folosind un atom de carbon tetraedric şi patru bile de diferite culori pentru a reprezenta grupele substituente :



Vă veţi convinge personal că acest lucru se poate face în două feluri pentru a realiza modele care nu se suprapun. Vă veţi convinge că fiecare din aceşti izomeri sînt unul imaginea în oglindă a celuilalt.

Scanned with OKEN Scanner

Se vor pregăti modele din bile şi bastonaşe ale izomerilor acidului tartric, folosind atomi de carbon tetraedric şi bile de diferite culori ca să reprezinte grupele substituente H, OH şi COOH :

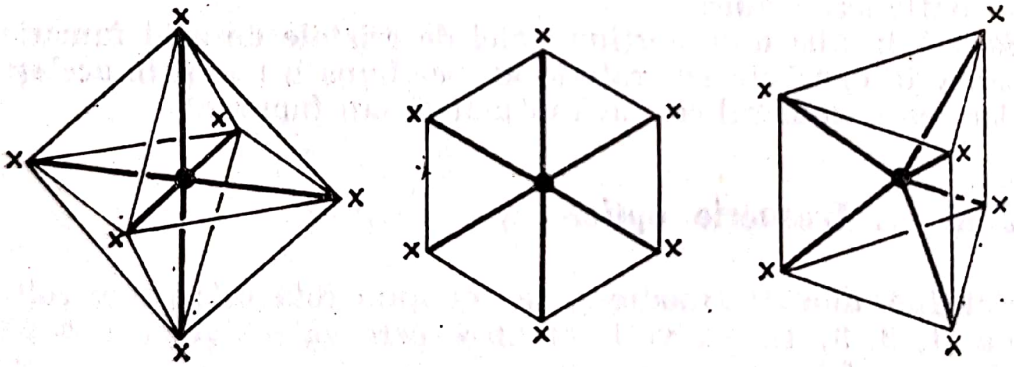


Cîţi izomeri distincţi se pot prepara? Care din aceşti izomeri sînt optic activi (trasaţi diagrame potrivite pentru fiecare izomer).

Procedeul III. Compuşi de coordinaţie

1. Într-un complex octaedric în care trei liganzi bichelaţi sînt coordinaţi cu un atom metalic central de exemplu ionul cobalt (III), trietilendiamină şi ionul trioxalat cromat (III), complexul poate exista numai sub două forme. Se vor trasa diagramele celor doi izomeri. Sînt aceşti izomeri optic activi?

2. Ionul cobalt (III) diclortetramină $(CoCl_2\ (NH_3)_4]^+$ constă dintr-un atom metalic central coordinat cu şase liganzi. Cationul complex a fost izolat în săruri în numai *două* forme : una verde, cealaltă violetă. Din cele trei configuraţii logice pentru şase coordinaţii (I, II şi III), care este compatibil cu existenţa a numai doi izomeri? Să se traseze diagrama adecvată pentru cei doi izomeri ai $CoCl_2\ (NH_3)_4^+$.



octaedric hexagonal planar trigonal prismatic

3. Platina (II) formează o serie de complecşi metalici cu numărul de coordinaţie patru, pătrate planare. Se vor trasa diagramele izomerilor de anioni posibili cu formula Pt (Cl) (Br) (NO_2) $(NH_3)^-$.

4. Se va discuta următoarea lege şi se vor trasa diagramele adecvate pentru a ilustra răspunsul : sînt posibili trei izomeri pentru platină coordinată pătrat planar, în timp ce dacă platina ar fi tetraedru, ne putem aştepta numai la doi izomeri.

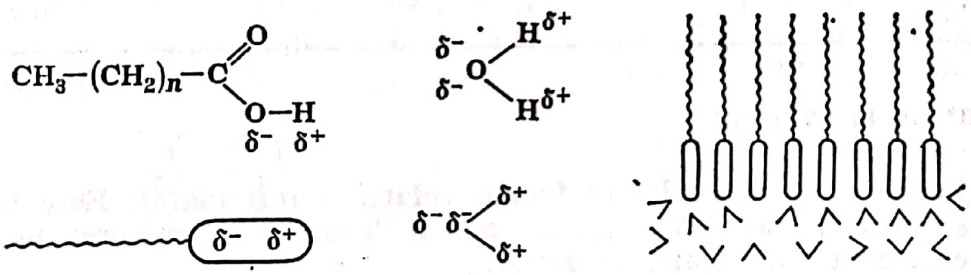
Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 14

DETERMINAREA DIMENSIUNILOR MOLECULARE PRIN STUDIUL FILMELOR MONOMOLECULARE

Filme monomoleculare

O cantitate mică de substanţă practic insolubilă şi nevolatilă pusă pe suprafaţa unui lichid avînd o tensiune mare superficială (de exemplu, apa) poate, fie să rămînă ca o picătură compactă, fie să se întindă pe toată suprafaţa. Ca substanţa să se întindă, forţa de atracţie între moleculele lichidului şi substanţă, trebuie să fie mai mare decît forţa de atracţie între moleculele substanţei însăşi. O astfel de situaţie se întîlneşte la moleculele acizilor graşi cu catenă lungă şi apă. În natură, grupa acidă (—COOH) este polară, de aceea are o afinitate puternică pentru apa polară :



Restul moleculei (adică lanţul de grupe $-CH_2-$) nu are un caracter polar şi nu prezintă afinitate pentru apă deşi există o slabă forţă de atracţie între lanţurile moleculare asemănătoare. Astfel, cînd se introduce acid stearic în apă, grupele (—COOH) solubile în apă se mişcă în contact direct cu substratul, apa, iar lanţul lung se orientează vertical. Dacă spaţiul suprafeţei permite, întreaga substanţă se întinde într-un strat monomolecular cu o grosime egală cu lungimea moleculei acide. Dacă nu există spaţiu pentru substanţă ca să se întindă în întregime, excesul fimului monomolecular se colectează în picături vizibile de grosime mult mai mare.

Se pot utiliza două metode pentru a se asigura formarea stratului. Se poate pune o cantitate cunoscută de acid pe substratul apă şi, apoi, suprafaţa disponibilă pentru film se poate micşora continuu, mişcînd

Scanned with OKEN Scanner

o şicană pe suprafaţa apei. Apariţia liniilor de tensiune în stratul de acid indică atunci formarea stratului monomolecular, moleculele fiind împinse cît mai strîns posibil unele de altele. Prin metoda a doua, acidul se adaugă cu picătura pe o suprafaţă de apă cunoscută, pînă cînd primul exces de acid peste cît este necesar să se producă stratul monomolecular produce o globulă vizibilă sau o picătură. Această ultimă metodă va fi utilizată în experienţa care va urma.

Calea cea mai uşoară pentru a forma pelicula este să se adauge acidul stearic dizolvat într-un solvent volatil. Solventul se evaporă repede prin expunere la aer, rămînînd doar acidul stearic. Din concentraţia soluţiei şi din volumul soluţiei necesar să formeze stratul monomolecular se poate calcula foarte uşor cantitatea de acid stearic din strat. Suprafaţa secţiunii transversale a moleculelor din strat se poate estima cunoscîndu-se numărul lui Avogadro, iar grosimea stratului se poate calcula din cunoaşterea densităţii masei de acid stearic.

MODUL DE LUCRU

Se va măsura exact diametrul unei sticle de ceas de 15 cm. Se va curăţa bine sticla folosindu-se detergent, iar la sfîrşit soluţie cromică de spălare. În special este foarte importantă îndepărtarea tuturor urmelor de grăsime. (De ce?). Se clăteşte sticla cîteva minute cu multă apă şi apoi cu apă distilată. Această curăţire şi spălare trebuie repetată înaintea fiecărei determinări.

Se prepară o soluţie de acid stearic în benzen. Se va indica concentraţia.

MĂSURI DE PREVEDERE

Benzenul este un lichid foarte volatil şi inflamabil. Este necesar să ne asigurăm că nu există nici o flacără în apropierea mesei pe care se manipulează benzenul.

Deoarece benzenul este foarte volatil este foarte important ca sticlele cu soluţia de stocare pentru soluţie de acid stearic să fie păstrate bine închise; altfel concentraţia soluţiei se poate schimba radical. (Va creşte sau va descreşte?). Se vor lua 20 ml de soluţie de acid stearic într-un balon Erlenmayer de 50 ml, bine închis, curat şi uscat.

Se va calibra o seringă de 2 ml, curată, uscată, punînd într-un cilindru gradat de 10 ml cîte o picătură de benzen pur pe minut, numărînd picăturile pînă cînd se completează exact 2 ml de benzen. Se calculează volumul unei picături din seringă.

Sticla de ceas curată, se clăteşte şi se umple atent cu apă distilată pînă cînd apa capătă uniform circumferinţa sticlei; se umple numai atît ca adăugîndu-se acidul stearic să deverseze.

Scanned with OKEN Scanner

Se clătește și se umple seringa, cît mai repede posibil, cu soluție de acid stearic; apoi se adaugă în apă soluția de acid stearic, o picătură la 10 s, numărînd picăturile. Inițial, benzenul se va evapora, lăsînd un strat abia vizibil și incomplet de acid stearic. Cînd picătura nu se mai întinde ci formează un strat gros de forma unei lentile care persistă circa 30 s, se poate admite că s-a adăugat o picătură mai mult decît este necesar ca să se formeze un strat monomolecular de acid stearic.

Se va repeta procedeul, ținînd minte să se curețe și să se clătească bine sticla de ceas înaintea fiecărei determinări, pînă cînd se obțin trei rezultate comparabile, adică cu o diferență de plus-minus o picătură sau două.

Din rezultatele experimentale obținute se pot determina anumiți parametrii ai moleculei de acid stearic. Comparînd acești parametri cu dimensiunile măsurate pe diferite modele ale moleculei, se pot stipula orientarea și forma moleculei în stratul monomolecular.

Care este suprafața totală a stratului monomolecular? Care este greutatea acidului stearic din strat? Care este volumul lui? Se admite că densitatea stratului este egală cu cea a masei de acid stearic (0,847 g/cm³).

Se determină grosimea stratului. La ce dimensiune moleculară corespunde?

Cîte molecule de acid stearic sînt prezente în strat?

Pentru a estima suprafața secțiunii transversale a unei molecule, trebuie făcute anumite presupuneri. Dacă molecula este un cilindru de forma unei vergele și împachetarea cilindrilor verticali în monostrat este pe cît posibil dirijată, pot fi luate în considerare două moduri diferite de împachetări: compactă (fig. 14-1, *a*) și cubică (v. fig. 14-1, *b*).

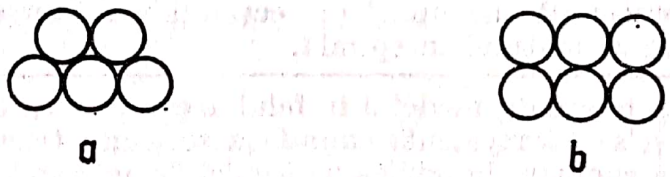


Fig. 14-1. Vîrful modelelor cilindrice.

Să se calculeze ce procent din suprafața totală îl ocupă secțiunile transversale circulare din fiecare din tipurile de împachetare compactă și cubică.

Din datele obținute experimental se va calcula suprafața secțiunii transversale aparente și diametrul moleculei cilindrice de acid stearic în fiecare din împachetările compactă și cubică.

Există un număr posibil de modele pentru molecula de acid stearic. Se vor considera două modele simple; un model de lanț drept și un model tetraedric.

Scanned with OKEN Scanner

1. *Modelul de lanţ drept.* În lanţul drept fiecare atom de carbon este legat de atomii de carbon vecini în linie dreaptă. Modelul este dimensionat la scară pentru o rază covalentă de 0,77 Å pentru atomul de carbon şi 0,37 Å pentru atomul de hidrogen. Ne-am putea aştepta ca molecula de acid stearic să aibă această structură dacă împachetarea în monostrat ar fi extrem de compactă, forţînd grupele $-CH_2-$ în lanţuri drepte.

Se va măsura lungimea relativă şi se va determina suprafaţa secţiunii transversale a modelului dat. La estimarea suprafeţei se admite că secţiunea transversală este un cerc cu diametrul egal cu dimensiunea maximă din model.

---

2. *Modelul tetraedric.* Atomii de carbon din modelul tetraedric sînt consideraţi că formează legături covalente dispuse în colţurile unui tetraedru normal. Din nou modelul este dimensionat la scară cu o rază covalentă de 0,77 Å pentru atomul de carbon şi de 0,37 Å pentru atomul de hidrogen. Modelul nu este rigid, deoarece rotaţia liberă în jurul legăturii simple carbon-carbon dă naştere unui număr mare de configuraţii. Aici se vor discuta numai două configuraţii asemănătoare, deşi s-ar putea şi altele să fie luate în consideraţie dacă datele experimentale nu se potrivesc cu acestea.

a) Atomii de carbon se vor orienta în zig-zag astfel încît modelul să fie cît se poate de lung.

Se va măsura lungimea şi se va determina suprafaţa secţiunii transversale a modelului în această stare de orientare, admiţînd că secţiunea transversală este circulară, cu un diametru egal cu dimensiunea cea mai mare din lanţul $-CH_2-$.

---

b) Lungimea modelului se poate scurta considerabil fără a se face o schimbare apreciabilă în suprafaţa secţiunii transversale, reorientînd atomii de carbon ai lanţului în spirală.

Se va reorienta modelul în felul acesta, se va măsura din nou lungimea şi se va recalcula suprafaţa secţiunii transversale.

Se va compara lungimea moleculei de acid stearic determinată experimental cu lungimile la scară a diferitelor modele 1, 2 (*a*), 2 (*b*).

Se vor compara suprafeţele secţiunii transversale ale moleculei de acid stearic, determinate experimental pentru fiecare tip de împachetare cu suprafeţele secţiunii transversale construite la scară a diferitelor modele 1, 2 (*a*), 2 (*b*).

Care model este cel mai logic? Discuţii.

ÎNTREBĂRI

1. Este bună presupunerea că moleculele sînt orientate vertical? Să se postuleze alte molecule care să pară mai logice decît cele discutate.

2. Să se discute limitările acestei experienţe pentru determinarea dimensiunilor moleculare.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 15

SINTEZA ŞI ANALIZA COLORIMETRICĂ A UNEI SĂRI DE CROM

Concentraţia unui constituent colorat se poate determina măsurînd intensitatea relativă a unui fascicul luminos înainte şi după trecerea sa printr-o soluţie. În fig. 15-1, I_0 este intensitatea luminii incidente, I_t este intensitatea luminii transmise ($I_0 > I_t$) şi b este pasul de trecere a luminii prin soluţie.

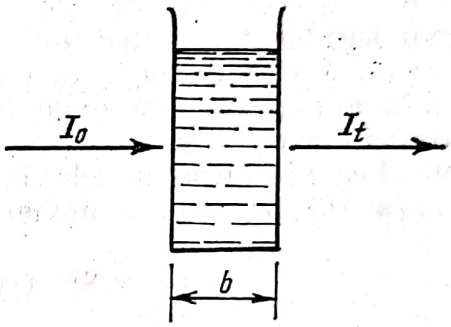


Fig.1 5-1.

Legile care definesc absorbţia se pot formula uşor. Prima lege se referă la intensitatea luminii faţă de lungimea de trecere cînd se lucrează cu o concentraţie fixă a substanţei colorate. Este evident că dacă radiaţia cu intensitatea I care trece printr-un strat fin de soluţie şi este parţial absorbită, intensitatea radiaţiei care intră în stratul fin următor al soluţiei va fi mai mică şi la rîndul său va fi şi mai mică în stratul fin următor al soluţiei. Efectul cumulativ se poate exprima astfel :

$$-\frac{dI}{db} \alpha I \quad \text{sau} \quad -\frac{dI}{db} = k_1 I$$

Constanta k_1 depinde de lungimea de undă a radiaţiei şi amîndouă de natura şi concentraţia substanţei colorate. Rearanjarea, urmată de integrare, dă :

$$\int_{I_0}^{I_t} -\frac{dI}{I} = \int_0^b k_1 \, db \quad \text{ori} \quad \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -k_1 b \qquad (1)$$

Această expresie este denumită adesea *legea lui Lambert* şi în cazul materialelor omogene nu există abateri de la această lege.

Scanned with OKEN Scanner

A doua lege leagă intensitatea luminii de concentraţia constituentului colorat cînd se lucrează cu o lungime constantă de trecere. Efectul se exprimă prin ecuaţia :

$$-\frac{dI}{dc} \propto I \quad \text{sau} \quad -\frac{dI}{dc} = k_2 I$$

Aici constanta k_2 depinde de lungimea de undă a radiaţiei, lungimea de trecere şi natura substanţei colorate. Rearanjarea urmată de integrare, dă :

$$\int_{I_0}^{I_t} -\frac{dI}{I} = \int_0^{c_x} k_2 \, dc_x \quad \text{sau} \quad \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -k_2 c_x \qquad (2)$$

Această expresie este cunoscută sub numele de *legea lui Beer*. Dacă o soluţie este suficient de diluată, legea se aplică exact pentru lumina monocromatică ; totuşi unele sisteme prezintă deviaţii dacă concentraţia creşte. Aceste deviaţii au loc dacă ionii sau moleculele colorate vin din ce în ce mai aproape unele de altele şi-şi modifică reciproc caracteristicile absorbţiei de lumină. *Apar* de asemenea deviaţii vizibile cînd constituentul este implicat în echilibrul chimic. Sistemul Fe (III)-tiocianat (Experenţa 16) prezintă o deviere aparentă :

$$Fe(SCN)^{2+}(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + SCN^{-}(aq)$$

Dacă soluţia este diluată, echilibrul se deplasează şi descreşterea în concentraţia constituentului colorat $Fe(SCN)^{2+}$ (aq) nu este proporţională cu diluţia.

Dacă ambele relaţii (1) şi (2) sînt ascultate, atunci :

$$\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -k' b c_x \quad \text{sau} \quad \lg\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -kbc_x$$

în care k este o constantă care depinde de lungimea de undă a radiaţiei şi de natura substanţelor absorbante. Este comod să se definească *absorbanţa* (A) soluţiei astfel ;

$$A = -\lg\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = kbc_x \qquad (4)$$

Absorbanţa este o cantitate care se măsoară experimental şi este direct proporţională cu concentraţia. Concentraţia se poate exprima în orice unităţi convenabile (adică în grame la litru, molaritate etc.) însă valoarea va depinde de unităţile alese pentru c_x. Dacă concentraţia se exprimă

Scanned with OKEN Scanner

în *mol/l* şi lungimea de trecere în *cm*, atunci constanta este dată de simbolul special ε (*epsilon*) şi este cunoscut sub denumirea de *constantă de absorbanţă molară* :

$$A = \varepsilon\, bc_x$$

Măsurarea absorbanţei

Absorbanţa unei soluţii se poate determina cu ochiul liber, în raport cu o scară vizuală oarecare (Experienţa 16), însă măsurătorile absorbanţei sînt mai exacte cînd se utilizează un spectrofotometru. (Metoda de lucru pe colorimetrul Bausch şi Lomb Spectronic 20 este discutată în anexă, punctul A. 5).

Instrumentul curent folosit este o lampă de wolfram şi un monocromator în formă de reţea sau prismă pentru furnizarea lungimii de undă dorită pentru măsurătoare. Măsurătoarea cuprinde două etape :

1. Umplerea cuvei cu *soluţia de referinţă* şi ajustarea aparatului în aşa fel încît să se citească 100% transmitanţa absorbţiei (0%).

2. Umplerea cuvei cu *soluţia necunoscută* care conţine substanţa colorată şi din nou citirea procentului de transmitanţă (100% lumină absorbită).

Transmitanţa la sută corespunde la :

$$\% T = \left(\frac{I_t}{I_0}\right) \times 100$$

şi deci absorbanţa :

$$A = -\lg \frac{I_t}{I_0} = -\lg \left(\frac{\% T}{100}\right) = kbc_x$$

MODUL DE LUCRU

Scopul acestei experienţe este să se prepare o sare complexă de Cr (III) şi să se dozeze conţinutul său în crom. Analiza se bazează pe caracteristica de culoare a ionului Cr^{3+} (aq).

1. *Curba de calibrare.* Se clăteşte o biuretă de 50 ml cu o soluţie 0,050 M de Cr $(NO_3)_3$. Utilizînd o serie de baloane de 50 ml, se prepară diluţii adecvate pentru următoarele soluţii : 0,010 ; 0,020 ; 0,030 şi 0,040 M de Cr $(NO_3)_3$.

Se determină spectrul de absorbţie al soluţiei de 0,05 M în funcţie de lungimea de undă, folosind colorimetrul şi două cuve pereche, una pentru soluţia de referinţă şi cealaltă pentru soluţia de Cr $(NO_3)_3$. Un spectru adecvat se obţine făcîndu-se măsurători la intervale de 25 mμ între 360 şi 600 mμ. Se trasează un grafic de absorbanţă faţă de lungimea de undă pentru soluţia de Cr $(NO_3)_3$ 0,05 M.

Scanned with OKEN Scanner

Folosind o lungime de undă fixă de 575 mμ se va determina absorbanţa fiecăreia dintre soluţiile etalon de 0,01 : 0,02 ; 0,03 ; 0,04 şi soluţii etalon de 0,05 M Cr $(NO_3)_3$.

Se va trasa o curbă de calibrare a absorbanţei faţă de concentraţia cromului (III).

Este ascultată legea lui Beer? De ce se utilizează lungimea de undă de 575 mμ?

Din înclinarea celei mai bune linii drepte care trece prin punctele de calibrare, se va determina valoarea lui ε, absorbtivitatea molară a Cr^{3+} (aq).

Se admite că lungimea parcursă (b) este egală cu diametrul interior al cuvei.

---

2. *Prepararea dioxalatdiaquacromatului (III) de potasiu dihidratat.* Acest compus $K[Cr \cdot 2C_2O_4 \cdot 2H_2O] \cdot 2H_2O$ este un complex tipic de tranziţie care conţine crom (III) octaedric substituit. Există în formele *cis* şi *trans* (fig. 15-2); în această experienţă se va prepara forma *cis* şi sarea se va analiza pentru conţinutul de crom. Modul de lucru este următorul:

Se mojarează într-un mojar uscat 12 g de cristale de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ şi 4 g de cristale $K_2Cr_2O_7$. Se amestecă pulberile cît mai intim posibil, remorjarîndu-le împreună în acelaşi mojar. Se umezeşte interiorul unei plăci de evaporare de 10 cm diametru cu apă distilată şi apoi se lasă să se scurgă toată apa. Se pune amestecul în centrul bazinului într-o gră-

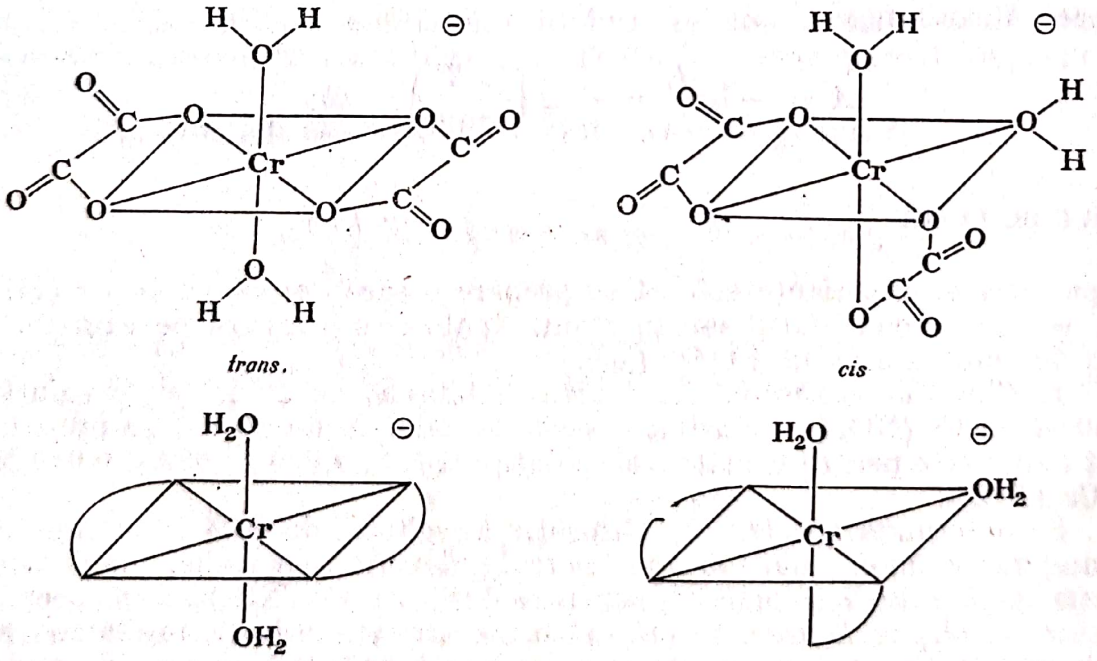


Fig. 15-2. Dioxalatdiaquacromatul (III) de potasiu.

madă compactă, care se va umezi cu cîţiva mililitri, începînd de la bază spre partea superioară. Se acoperă placa cu o sticlă de ceas şi se încălzeşte uşor pe o baie de abur. Baia de abur se poate realiza convenabil dintr-un pahar de 600 ml care conţine 100 ml apă, încălzită pe un bec.

După un scurt interval, are loc o reacţie spontană, *puternică*, care se propagă repede prin masa amestecului, determinînd lichefierea cu formarea unui sirop închis la culoare. Fără a aştepta să se răcească lichidul se introduc 20 ml de etanol, şi continuînd să se încălzească placa pe baia de abur, se agită uşor produsul cu o spatulă.

MĂSURI DE PREVEDERE

Alcoolul (faza lichidă şi de vapori) este inflamabil. Nu se va turna din sticlă în apropierea unei flăcări deschise; de asemenea nu se va trece cu vasul de alcool descoperit prin dreptul unei flăcări descoperite.

Pentru a se obţine o cristalizare completă, se decantează lichidul şi se înlocuieşte cu alţi 20 ml de etanol; se încălzeşte şi se continuă agitarea, repetîndu-se procesul de decantare, ori de cîte ori este nevoie, pînă cînd produsul este complet cristalizat şi granulos. Se usucă produsul prin evaporare cu alcool pe baie de abur. Se determină greutatea produsului.

Ecuaţia neechilibrată a reacţiei este:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow K\,[Cr\,(C_2O_4)_2\,(H_2O)_2] \cdot 2H_2O + CO_2 + H_2O$$

Se va echilibra ecuaţia şi se va calcula randamentul maxim al produsului care s-ar putea obţine din cantităţile iniţiale de substanţă luate pentru sinteză.

Ce procent s-a obţinut prin experienţă faţă de acest randament teoretic?

---

3. *Analiza pentru crom.* Se trece produsul într-o fiolă de cîntărire şi se cîntăreşte exact, prin diferenţă, o probă de aproximativ 1 g. Proba cîntărită se trece într-un tub de centrifugă de 50 ml capacitate, se adaugă 10 ml apă şi 10 ml de soluţie de KOH 10%. Tubul se ţine într-o baie de apă fierbinte timp de 15 min. Baia de apă dintr-un pahar de 250 ml plină pe jumătate cu apă şi încălzită pînă la fierbere pe flacără este o baie convenabilă în acest scop. (Ce reprezintă precipitatul verde?) La sfîrşitul timpului de încălzire, se adaugă încă 20 ml de apă în fiolă, se amestecă bine cu o vergea şi apoi acest amestec fierbinte se centrifughează. Se îndepărtează lichidul limpede de la suprafaţă, apoi se spală precipitatul în tubul de centrifugă, adăugîndu-se în porţiuni, cîte 20 ml apă fierbinte, amestecînd şi dispersînd precipitatul din apă cu vergeaua de amestecat, apoi se centrifughează din nou. Se îndepărtează lichidul de spălare limpede, ridicat la suprafaţă; apoi se repetă procedeul de spălare cu alte două porţiuni de apă. Cînd spălarea este completă, se adaugă 5 ml de

Scanned with OKEN Scanner

acid azotic concentrat peste precipitatul din tubul de centrifugă, apoi se încălzeşte din nou pe baia de apă care fierbe, timp de 15 min sau pînă cînd precipitatul se dizolvă. Se lasă soluţia să se răcească, se diluează pînă la 40 ml cu apă distilată şi se filtrează printr-o hîrtie de filtru Whatman Nr. 1, prinzînd filtratul într-un balon de 100 ml. Trebuie să vă asiguraţi că soluţia verde este complet transvazată în balon, clătind fiola din centrifugă şi pîlnia de filtrare cu porţiuni mici de apă distilată.

La sfîrşit, se aduce la semn volumul de 100 ml şi se amestecă bine. Se măsoară absorbanţa soluţiei, la lungimea de undă şi în cuvele utilizate la pregătirea curbei de calibrare. Se păstrează ceea ce a rămas din soluţie în balonul volumetric.

Să se scrie ecuaţiile reacţiilor în fiecare fază a metodei analitice.

Din curba de calibrare se va determina concentraţia ionilor Cr^{3+} (aq) din soluţie şi din fazele procedeului analitic se va calcula procentul aparent în greutate al cromului din materialul iniţial.

Care este procentul în greutate al cromului în $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$?

Se vor compara rezultatele cu valoarea teoretică.

Dacă există o diferenţă mare, se va determina spectrul de absorbţie al probei din soluţia păstrată în regiunea 350 — 600 mμ. Se va compara cu spectrul de absorbţie al soluţiei de $Cr(NO_3)_3$ pur. Discuţii.

Scanned with OKEN Scanner

ECHILIBRUL

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 16

ECHILIBRUL OMOGEN

În multe sisteme (gazoase, lichide sau chiar solide) s-a găsit că cantităţile constituenţilor sînt interdependente. De exemplu într-o soluţie gazoasă de *volum constant* care conţine azot, hidrogen şi amoniac la temperaturi înalte (sau la temperaturi joase în prezenţă de catalizator) s-a găsit că prin adăugarea în continuare a unor cantităţi din oricare din aceşti constituenţi vor rezulta schimbări în cantităţile celorlalţi. Deoarece masa trebuie conservată este clar că a avut loc o reacţie. Natura reacţiei se poate exprima sub forma unei ecuaţii stoechiometrice.

În acest sistem, la volum constant, s-a găsit că adăugarea de hidrogen în plus va determina scăderea cantităţii de azot şi creşterea cantităţii de amoniac:

$$3H_2\ (g) + N_2\ (g) \rightarrow 2NH_3(g) \qquad (1)$$

În mod similar adăugînd mai mult amoniac s-a găsit că creşte cantitatea de hidrogen şi azot:

$$2NH_3\ (g) \rightarrow 3H_2(g) + N_2\ (g) \qquad (1')$$

Chiar dacă sistemul este „închis" (nu se adaugă şi nu se scoate din soluţie nimic), s-a găsit că cantităţile de constituenţi se pot schimba, schimbînd temperatura sau volumul sistemului. În asemenea cazuri schimbările trebuie să fie în aşa fel încît să se satisfacă ecuaţia stoechiometrică. În exemplul specific, ecuaţia trebuie să fie (1) sau (1'). Ecuaţia stoechiometrică, desigur, va fi aceeaşi pentru toate sistemele de aceeaşi compoziţie, indiferent de cantităţile absolute ale constituenţilor. Din această cauză este mai bine ca la studiul acestor sisteme să ne referim mai curînd la *concentraţiile* constituenţilor, decît la cantităţile lor absolute.

După ce s-a stabilit ecuaţia stoechiometrică, *dacă se găseşte că reacţia se poate inversa aplicîndu-se schimbări similare dar cu semn schimbat, se spune că sistemul este în echilibru* din punctul de vedere al procesului dat de ecuaţia stoechiometrică.

Echilibrul se poate reprezenta fie prin ecuaţia:

$$3H_2\ (g) + N_2\ (g) \rightleftharpoons 2NH_3\ (g) \qquad (1)$$

fie prin ecuaţia:

$$2NH_3\ (g) \rightleftharpoons N_2\ (g) + 3H_2\ (g) \qquad (1')$$

adică reacţia respectivă este *reversibilă*.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă constituenţii unei soluţii sînt în echilibru din punctul de vedere al unui proces anumit şi dacă concentraţiile sînt interdependente, trebuie să existe o relaţie între concentraţiile în echilibru.

Pentru reacţia generală :

$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons xX + yY + \ldots \qquad (2)$$

în care literele mari reprezintă substanţa chimică, iar literele mici sînt coeficienţii numerici din ecuaţia echilibrată, s-a găsit că *concentraţiile constituenţilor la echilibru* sînt legate prin expresia simplă care conferă suficiente aproximaţii :

$$\frac{(C_X)^x\ (C_Y)^y}{(C_A)^a\ (C_B)^b} = K_{ech} \qquad (3)$$

În cazul reacţiei (1), C_A este concentraţia de echilibru a hidrogenului şi a este 3 ; C_B este concentraţia de echilibru a azotului şi b este 1. Singurul termen de la numărător C_X este concentraţia de echilibru a amoniacului iar x este 2. K_{ech} se numeşte *constantă de echilibru*, şi valoarea ei caracterizează echilibrul.

Ecuaţia (3) se referă de obicei la exprimarea *legii acţiunii maselor*. Valoarea numerică a K_{ech} va depinde, desigur, de unităţile folosite pentru a se exprima concentraţiile. Convenţia este să se utilizeze $mol.l^{-1}$ (concentraţii molare [ ]). Valorile lui K_{ech} definite prin ecuaţia (3), vor depinde întotdeauna de temperatura sistemului ; vor depinde, de asemenea, în măsură mai mică de presiune. Totuşi la o temperatură şi presiune date K_{ech} va fi *constant*.

În adevăr, ecuaţia (3) este un caz limitativ al unei relaţii mai generale care se poate deduce din legile termodinamicii în care este reţinută forma, iar „ activităţile" constituenţilor sînt substituite de concentraţiile acestora. Se poate demonstra că expresia pentru legea acţiunii maselor se aplică în mod strict numai la „soluţii ideale". În experienţa de faţă se va admite că soluţiile sînt ideale şi că expresia pentru legea acţiunii maselor este valabilă.

Echilibrul omogen în sistemul Fe (III) (aq)-tiocianat

Cînd ionii Fe(III) şi tiocianat sînt puşi împreună într-o soluţie apoasă, se dezvoltă o culoare roşie ; culoarea se datoreşte stabilirii sistemului unor *ioni complecşi*.

Există o serie de acest fel de ioni complecşi, *toţi* avînd acelaşi număr de coordinaţie dar cu *diferite* molecule de apă sau de tiocianat coordinate

Scanned with OKEN Scanner

la metal (fig. 16-1). *Întreaga serie* a acestor complecşi există în soluţie în echilibru unul faţă de celălalt.

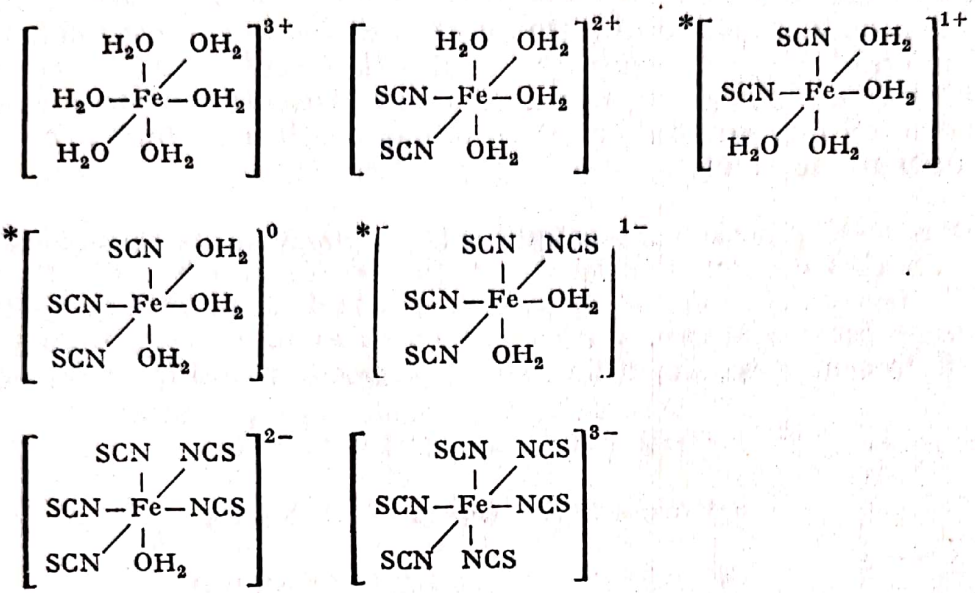


Fig. 16-1. Numărul de coordinaţie 6, geometria octaedrică de fier (III). Complecşi tiocianaţi (aceşti complecşi au doi izomeri geometrici).

Există două căi de a scrie ecuaţiile pentru a reprezenta aceste *echilibre simultane* (fig. 16-2). Un grup de ecuaţii tratează adecvat aceste echilibre ca o înlocuire treptată a moleculelor de apă prin ionul tiocianat. Constantele de echilibru în trepte sînt de obicei notate cu simbolul K. Al doilea grup de ecuaţii ilustrează convenabil *formarea complexului* într-un *mod general*. Constantele de echilibru general se notează cu simbolul β. Cele două metode pentru reprezentarea echilibrelor sînt relaţii simple.

Echilibrare în trepte	Echilibru general
$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$	$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$
$Fe(SCN)^{2+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_2^{1+}$	$Fe^{3+} + 2SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_2^{1+}$
$Fe(SCN)_5^{2-} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_6^{3-}$	$Fe^{3+} + 6SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_6^{3-}$
$\dfrac{[Fe(SCN)_x^{+3-x}]}{[Fe(SCN)_{x-1}^{+4-x}][SCN^-]} = K_x$	$\dfrac{[Fe(SCN)_x^{+3-x}}{[Fe^{3+}][SCN^-]^x} = \beta_x$
$x = 1, 2 \ldots, 6$	$x = 1, 2, \ldots, 6$

Fig. 16-2. Constante de echilibru.

Să se demonstreze algebric că $\beta_x = K_1 . K_2 \ldots K_x$ pentru un sistem de ioni complecşi.

Scanned with OKEN Scanner

Acestea sînt echilibrele simultane; orice sistem de fier (III) — tiocianat în apă va avea ionul fier (III) distribuit în toată seria de complecşi. Distribuţia depinde însă de concentraţiile analitice ale fierului (III) şi ale tiocianatului. Dacă fierul (III) este prezent în exces, predomină complecşii inferiori; dacă concentraţia ionului tiocianat creşte, distribuţia se schimbă spre complecşii superiori. În multe sisteme, un complex este cu atît mai stabil faţă de altul cu cît va predomina într-un număr mai mare de compoziţii de soluţie.

În această experienţă sistemul fier (III)-tiocianat va fi studiat într-un număr restrîns de concentraţii. În domeniul ales predomină un singur complex; se vor determina formula şi constanta de echilibru general pentru formarea acestui complex. Va fi suficient să se considere numai primele trei serii de complecşi. Ecuaţiile generale care corespund formării lor sînt:

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^{-}(aq) \rightleftarrows Fe(SCN)^{2+}(aq)$$

$$Fe^{3+}(aq) + 2SCN^{-}(aq) \rightleftarrows Fe(SCN)_2^{+}(aq)$$

$$Fe^{3+}(aq) + 3SCN^{-}(aq) \rightleftarrows Fe(SCN)_3(aq)$$

Dacă C_x este concentraţia molară a ionului complex la echilibru, şi dacă A şi B sînt concentraţiile molare ale fierului (III) şi ale tiocianatului care ar fi fost prezente dacă reacţia nu ar fi avut loc, atunci concentraţiile de echilibru sînt:

$$[Fe(SCN)_x^{3-x}(aq)] = C_x$$

$$[Fe^{3+}(aq)] = A - C_x$$

$$[CNS^{-}(aq)] = B - xC_x$$

în care $x = 1,2$ sau 3 depinzînd de ionul complex format.

Vor exista trei expresii pentru legea maselor corespunzătoare reacţiilor generale:

$$\beta_1 = \frac{C_x}{(A - C_x)\ (B - 1C_x)^1}$$

$$\beta_2 = \frac{C_x}{(A - C_x)\ (B - 2C_x)^2}$$

$$\beta_3 = \frac{C_x}{(A - C_x)\ (B - 3C_x)^3}$$

Deoarece numai complexul este colorat în sistemul fier (III)- tiocianat, concentraţia lui se poate determina colorimetric.

Scanned with OKEN Scanner

Relaţia între „culoarea" soluţiei şi concentraţia constituentului colorat este dată de legea Lambert-Beer : $A = kbc$
în care b este lungimea de trecere;
c — concentraţia constituentului colorat;
k — constanta caracteristică a constituentului colorat;
A — absorbanţa.

$$A = -\lg (I_t/I_0)$$

în care : I_0 este intensitatea luminii incidente;
I_t — intensitatea luminii transmise (v. fig. 16-3).

Pentru o lungime de trecere fixă, absorbanţa este direct proporţională cu concentraţia constituentului colorat; pentru o concentraţie fixă, absorbanţa este direct proporţională cu lungimea de trecere.

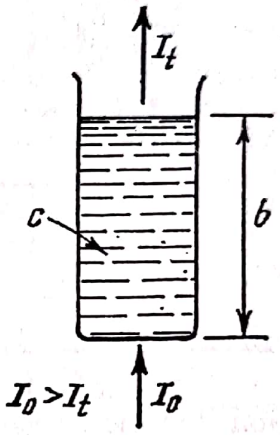


Fig. 16-3.

MODUL DE LUCRU

1. *Prepararea scării de absorbanţă.* Cu ajutorul unui cilindru gradat, se măsoară într-un Erlenmeyer 25 ml dintr-o soluţie 0,0050 M de $Fe(NO_3)_3$, 25 ml de soluţie 0,005 M de KSCN şi 75 ml acid azotic 0,1 M. Se amestecă bine.

Se clăteşte şi se umple cu soluţie o biuretă de 50 ml. Se aleg zece eprubete 18 × 150 mm de *secţiune uniformă*, se spală şi se usucă. Se pun în aceste eprubete volume exact măsurate de cîte 2, 4, 6 . . . 20 ml din soluţia colorată din biuretă. Eprubetele vor conţine soluţii de aceeaşi concentraţie ca şi constituentul colorat dar de diferite lungimi de trecere cînd sînt privite vertical. Lungimea de trecere şi absorbanţele vor fi proporţionale cu volumul de soluţie colorată (funduri rotunde?). Se va da un număr de absorbanţă fiecărei eprubete, egal cu volumul soluţiei, ml (v. fig. 16-4).

2. *Etalon de absorbanţă.* Se măsoară exact 5 ml din soluţia de $Fe(NO_3)_3$ 0,0050 M, şi se introduc într-un balon cotat de 250 ml. Se diluează pînă la semn cu acid azotic 0,1 M şi se agită bine. Se clăteşte şi apoi se umple o pipetă de 2 ml cu această soluţie; apoi se introduc exact 2 ml din această soluţie într-o eprubetă de măsurare[1]) curată şi uscată. Înainte de, a se introduce soluţiile eprubeta se spală şi se usucă pe dinăuntru şi pe dinafară cu hîrtie de filtru. Se adaugă exact 8 ml de soluţie KCNS 1, 2 M, folosind un cilindru gradat de 10 ml; se închide eprubeta cu un dop de cauciuc şi se amestecă conţinutul răsturnînd eprubeta. Se va lucra cu multă atenţie să nu se piardă nimic din soluţie cînd se scoate dopul de cauciuc.

[1]) Se va alege o eprubetă de 18 × 150 mm care să se utilizeze pentru toate măsurătorile de absorbanţă (etaloane şi necunoscute).

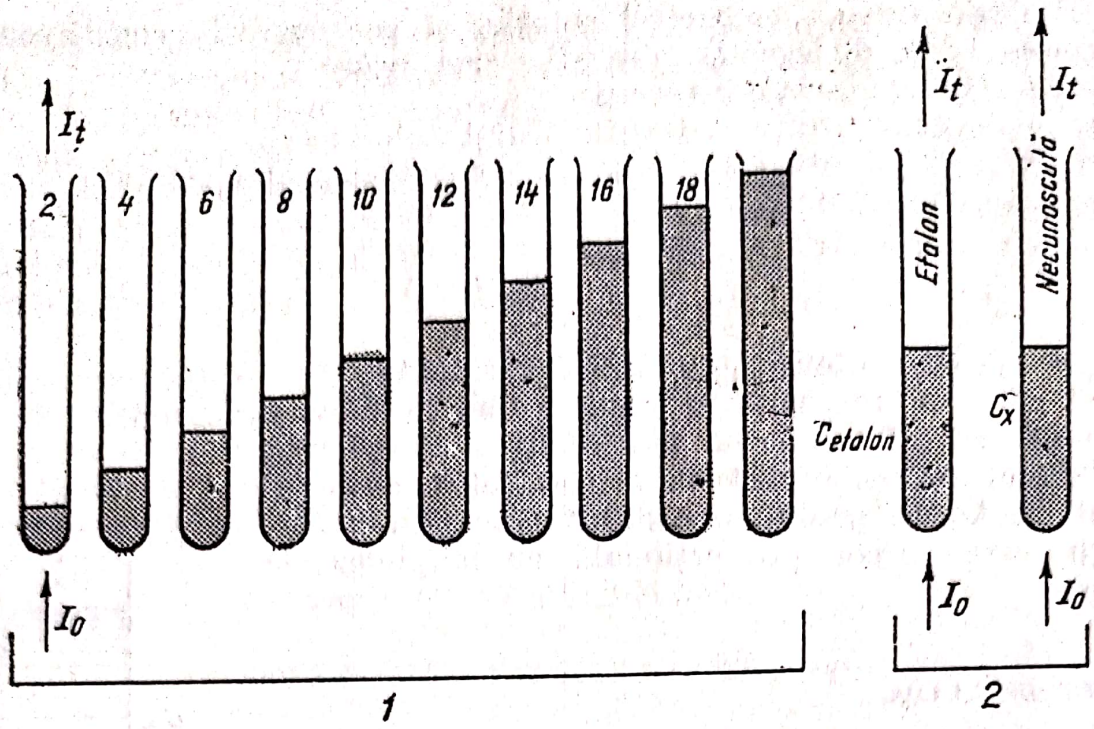


Fig. 16-4. Scara de absorbanţă :
1 — *c* - constant ; *b* — variabil ; *2* — măsurarea absorbanţei : *b* — constant.

Admiţînd că întreaga cantitate de fier (III) este transformată în ion complex roşu datorită excesului mare de ion tiocianat, să se calculeze concentraţia molară a complexului din soluţia etalon.

Se stabileşte numărul de absorbanţă al acestei soluţii la cel mai apropiat număr întreg (par sau impar). Comparînd culorile, eprubeta de măsurare şi eprubeta etalon se ţin paralel circa 2,5 cm deasupra unui fond alb şi se observă soluţiile în spre bază de-a lungul tuburilor.

Prin această calibrare concentraţia se poate asocia cu fiecare număr de absorbanţă, cu condiţia să se utilizeze întotdeauna 10 ml de soluţie în aceeaşi eprubetă de măsurare. Se repetă calibrarea pornind cu porţiuni de soluţii proaspete de 2 ml de $Fe(NO_3)_3$ diluat, pînă cînd se obţine un număr de absorbanţă compatibil pentru concentraţia cunoscută a ionului complex.

3. *Soluţii de analizat.* Se clătesc şi se umplu trei biurete de 50 ml cu următoarele soluţii :

a)	KCNS	0,005C M
b)	$Fe(NO_3)_3$	0,0050 M
c)	acid azotic	0,1 M

Într-un tub de măsurare curat şi uscat se introduc cu biureta cît mai exact posibil, volume anumite din soluţiile indicate în tabelul 16-1.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru fiecare sistem, se închide eprubeta cu un dop de cauciuc şi se amestecă conţinutul bine întorcînd eprubeta, însă evitîndu-se pierderile din soluţie atunci cînd se scoate dopul. Se determină numărul de absorbanţă pentru fiecare sistem.

Tabelul 16-1

Soluţia	Volum								
$Fe(NO_3)_3$ 0,005 M, ml	1	1	1	2	4	2	3	2	4
KCNS 0,005 M, ml	1	2	4	1	1	2	3	4	2
Acid azotic 0,1 M, ml	8	7	5	7	5	6	4	4	4
Numărul de absorbanţă									

Pentru fiecare caz se vor calcula din cantităţile de reacţie valorile lui A şi B care trebuie substituite în expresia legii maselor; din numărul de absorbanţă să se calculeze C_x. Se vor prelucra valorile aparente pentru β_1, β_2 şi β_3 ale fiecărui sistem.

Care din cele trei posibilităţi dă o constantă de echilibru „constantă" în cadrul erorii experimentale, din seria de soluţii?

Care este formula ionului complex? Care este expresia corectă pentru legea maselor?

Care este valoarea medie şi abaterea medie de la valoarea medie a constantei de echilibru obţinută de la fiecare dintre soluţii?

O dată stabilit β se poate calcula eroarea de calibrare introdusă o dată cu presupunerea că tot fierul (III) din etalonul de absorbţie a fost complet transformat în ion complex datorită excesului mare al ionului de tiocianat.

Să se calculeze această eroare în procente. Este această eroare suficientă ca să oblige la recalcularea rezultatelor?

(*Observaţie*. Deoarece $B \gg C_x$ concentraţia de echilibru a $CNS^-(aq) \approx B$).

ÎNTREBĂRI

1. Se va arăta că expresia pentru constanta de echilibru este o metodă cantitativă pentru a stabili principiul lui Le Châtelier.
2. Care este scopul acidului azotic în sistemul fier (III) — tiocianat?
3. Care este valoarea luiβ acceptată în literatură? [1]) Ce presupunere se face în această experienţă care poate duce la abateri mari de la această valoare acceptată?

[1]) v. R. W. Ramette „The Formation of Monothiocyanatoiron (III)" *J. Chem. Ed.* 40, 1963, p. 71.

Scanned with OKEN Scanner

ECHILIBRELE ACID-BAZĂ

Echilibrele acid-bază sînt studiate de obicei în termenii concepţiei lui Brönsted-Lowry de transfer de protoni

$$\underset{\text{acid}'}{HA} + \underset{\text{bază}''}{B} \rightleftharpoons \underset{\text{acid}''}{BH^+} + \underset{\text{bază}'}{A^-} \qquad (1)$$

Acidul HA este un proton donor; baza B, un proton acceptor. Produsele de reacţie, BH^+ şi A^- sînt de asemenea un acid (proton donor) şi respectiv o bază (proton acceptor). Astfel sistemul conţine două perechi de acid-bază, cunoscute sub denumirea de perechi *conjugate* de acid-bază, care se disting între ele prin semnul prim şi secund din ecuaţie.

Deşi este vorba de un transfer de protoni, trebuie înţeles că nu se detectează protoni liberi în soluţie, independent de solvent. Astfel în apă, solventul HCl (g) este un acid tare şi este complet disociat:

$$HCl\ (g) \xrightarrow{H_2O} HCl\ (aq)$$

$$HCl\ (aq) \longrightarrow H^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$$

însă protonii pe care-i produce sînt dizolvaţi, H^+ (aq). Pentru a accepta acest fapt şi pentru a da o ecuaţie de formă corespunzătoare ecuaţiei (1) reacţia se scrie convenţional astfel:

$$\underset{\text{acid}'}{HCl\ (aq)} + \underset{\text{bază}''}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{acid}''}{H_3O^+}\ (aq) + \underset{\text{bază}'}{Cl^-}\ (aq) \qquad (2)$$

Apa este *baza* căreia i se transformă protonul. Într-o soluţie apoasă *diluată* poziţia de echilibru a unui astfel de acid *tare* este că acidul nedisociat nu se poate detecta.
Pentru o bază în apă reacţia tipică ar fi :

$$NH_3\ (aq) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$$

bază' acid'' acid' bază''

în care solventul *apă* funcţionează ca un *acid*. Ecuaţiile (2) şi (3) ilustrează comportarea *amfiprotică* a apei care poate acţiona fie ca acid fie ca bază. Această comportare se reflectă în autodisociaţia apei pure :

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+\ (aq) + OH^-\ (aq) \qquad (4)$$

acid'' bază'' acid' bază''

Deşi extinderea acestei disociaţii este foarte mică este o reacţie de care trebuie să se ţină seama întotdeauna cînd solventul este apa.

Autodisocierea apei se caracterizează prin următoarea expresie a legii acţiunii maselor :

$$\frac{[H_3O^+(aq)]\ [OH^-(aq)]}{[H_2O]^2} = K_{ech}$$

Concentraţia apei nedisociată este practic constantă în soluţii apoase diluate ($[H_2O] = ?$) şi ecuaţia precedentă se poate simplifica la :

$$[H_3O^+(aq)]\ [OH^-(aq)] = K_{apă} \qquad (5)$$

adică, produsul concentraţiei ionice între $[H_3O^+(aq)]$ şi $[OH^-(aq)]$ este egal cu o constantă, $K_{apă}$, a cărei valoare depinde de temperatură, şi la 25°C este :

$$K_{apă} = 1{,}0 \times 10^{14}\ \ (mol.l^{-1})^2$$

Această autodisociere a apei are loc în *toate* soluţiile apoase astfel încît $H_3O^+(aq)$ şi $OH^-(aq)$ sînt *amîndouă* prezente, indiferent cît de acidă sau de bazică poate fi soluţia. Ecuaţia (5) redă relaţia simplă care există între concentraţiile acestor două substanţe.

Relaţia se poate exprima în termeni de *p*H sau *p*OH ale soluţiei :

$$lg_{10}\ [H_3O^+\ (aq)] + lg_{10}\ [OH^-\ (aq)] = -\ 14{,}0 \qquad (25°C)$$

Scanned with OKEN Scanner

adică

$$-\lg_{10}[H_3O^+(aq)] - \lg_{10}[OH^-(aq)] = 14{,}0$$

ori

$$pH + pOH = 14{,}0 \qquad (6)$$

Acest lucru este adevărat pentru *orice* soluție apoasă diluată la 25°C.

O *soluție neutră* este aceea în care $[H_3O^+(aq)] = [OH^-(aq)]$, sau

$$pH = pOH = 7 \quad \text{la } 25°C$$

O *soluție acidă* este aceea în care $[H_3O^+(aq)] > [OH^-(aq)]$ sau

$$pH < 7{,}0 \quad \text{și } pOH > 7 \quad \text{la } 25°C$$

O *soluție bazică* este aceea în care $[OH^-(aq)] > [H_3O^+(aq)]$ sau

$$pH > 7{,}0 \quad \text{și } pOH < 7{,}0 \text{ la } 25°C$$

Puterea acizilor și a bazelor în soluții apoase

Acizii și bazele sînt clasificați din punct de vedere calitativ în *tari* și *slabe* în funcție de gradul lor de disociere în apă. Un *acid tare* este acela care dă reacție esențial completă cu solventul din punctul de vedere al transferului de protoni; un *acid slab* dă un transfer incomplet.

O clasificare cantitativă a tăriei se poate face comparînd tendințele relative a doi acizi ca să doneze protoni unei baze de referință. O comparație similară a bazelor se poate face măsurîndu-le tendința de a accepta protoni de la un acid de referință. Într-o soluție apoasă, referința cea mai convenabilă pentru această comparație este apa însăși; ea este amfiprotică și de aceea servește ca referință atît pentru acizi tari cît și pentru baze tari.

Echilibrele potrivite pentru doi acizi slabi sînt:

Soluția de acid acetic:

$$\underset{\text{acid}}{CH_3COOH} + \underset{\text{bază}}{H_2O} \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

Soluție de clorură de amoniu:

$$NH_4Cl \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$\underset{\text{acid}}{NH_4^+}(aq) + \underset{\text{bază}}{H_2O} \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq)$$

Scanned with OKEN Scanner

Aceste echilibre dau expresii pentru legea acţiunii maselor de forma :

$$\frac{[H_3O^+(aq)]\,[CH_3CO_2^-(aq)]}{[CH_3COOH(aq)]\,[H_2O(aq)]} = K_{ech}^{CH_3COOH}$$

$$\frac{[H_3O^+(aq)]\,[NH_3(aq)]}{[NH_4^+(aq)]\,[H_2O]} = K_{ech}^{NH_4^+}$$

Valorile relative ale acestor constante de echilibru permit o comparare cantitativă pentru tăria acidului.

În practică, deoarece concentraţia apei nedisociate în *soluţiile apoase diluate* este relativ constantă, poate fi cuprinsă în constanta de echilibru, dînd naştere la disociaţii constante, adică :

$$\frac{[H_3O^+(aq)]\,[CH_3CO_2^-(aq)]}{[CH_3COOH(aq)]} = K_{ech}^{CH_3COOH}\ [H_2O] = K_a^{CH_3COOH}$$

$$\frac{[H_3O^+(aq)]\,[NH_3(aq)]}{[NH_4^+(aq)]} = K_{ech}^{NH_4^+}\ [H_2O] = K_a^{NH_4^+}$$

Aceste constante de disociere ale acidului, K_a dau tăriile acidului faţă de solventul bază, H_2O.

Pentru două baze slabe, constantele de disociere bazică corespunzătoare faţă de H_2O sînt :

Soluţia apoasă de amoniu

$$\underset{\text{bază}}{NH_3(aq)} + \underset{\text{acid}}{H_2O} \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Soluţia de acetat de sodiu

$$NaCH_3CO_2 \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

$$\underset{\text{bază}}{CH_3CO_2^-(aq)} + \underset{\text{acid}}{H_2O} \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

iar constantele de disociere ale bazei sînt date de :

$$\frac{[NH_4^+(aq)]\,[OH^-(aq)]}{[NH_3(aq)]} = K_b^{NH_3}$$

şi

$$\frac{[CH_3COOH(aq)]\,[OH^-(aq)]}{[CH_3CO_2^-(aq)]} = K_b^{CH_3CO_2^-}$$

Cu cît este mai mare valoarea lui K_b cu atît mai repede acceptă baza un proton de la solventul acid, H_2O.

În tabelul 16-2 sînt prezentate tăriile relative ale unor acizi și baze obișnuite în soluții apoase diluate, la 25°C. Sînt date K_a și respectiv K_b pentru membrii unei perechi conjugate de acid- bază; se va observa că pentru asemenea perechi K_a și K_b sînt legați simplu prin produsul ionic al apei:

$$K_a \cdot K_b = K_{apă}$$

Tabelul 16-2. Tăriile relative ale perechilor conjugate de acid-bază în soluție apoasă, la 25°C

Acidul	K_a	pK_a	Baza	K_b	pK_b
$HClO_4$, HCl, HNO_3, H_2SO_4	acizi tari; complet disociați în soluție apoasă diluată		ClO_4^-, Cl^-, NO_3^-, HSO_4^-	baze foarte slabe; prezente complet ca anioni, în soluție apoasă	
HSO_4^-	$1{,}20\times10^{-2}$	1,92	SO_4^{2-}	$8{,}34\times10^{-13}$	12,08
H_3PO_4	$7{,}52\times10^{-3}$	2,12	$H_2PO_4^-$	$1{,}33\times10^{-12}$	11,88
H_2T^a	6×10^{-4}	3,22	HT^-	$1{,}7\times10^{-11}$	10,78
$C_6H_5NH_3^+$	$2{,}34\times10^{-5}$	4,63	$C_6H_5NH_2^b$	$4{,}27\times10^{-10}$	9,37
CH_3COOH	$1{,}76\times10^{-5}$	4,75	CH_3COO^-	$5{,}68\times10^{-10}$	9,25
HT^-	$1{,}53\times10^{-5}$	4,82	T^{2-}	$6{,}54\times10^{-10}$	9,18
$C_5H_5NH^+$	$5{,}62\times10^{-6}$	5,25	$C_5H_5N^c$	$1{,}78\times10^{-9}$	8,75
H_2CO_3	$4{,}30\times10^{-7}$	6,37	HCO_3^-	$2{,}32\times10^{-8}$	7,63
H_2S	$9{,}1\times10^{-8}$	7,04	HS^-	$1{,}10\times10^{-7}$	6,96
$H_2PO_4^-$	$6{,}23\times10^{-8}$	7,21	HPO_4^{2-}	$1{,}61\times10^{-7}$	6,79
NH_4^+	$5{,}59\times10^{-10}$	9,25	NH_3	$1{,}79\times10^{-5}$	4,75
HCO_3^-	$5{,}61\times10^{-11}$	10,25	CO_3^{2-}	$5{,}59\times10^{-4}$	3,75
HS^-	$1{,}1\times10^{-12}$	11,96	S^{2-}	$9{,}1\times10^{-3}$	2,04
HPO_4^{2-}	$2{,}2\times10^{-12}$	12,4	PO_4^{3-}	$4{,}5\times10^{-2}$	1,6
NH_3, CH_3OH, H_2	acizi foarte slabi prezenți neionizați în soluții apoase diluate		NH_2^-, CH_3O^-, H^-	baze tari; complet protonizate în soluții apoase diluate	

a — acid tartric H_2T b — anilină $C_6H_5NH_2$ c — piridină C_5H_5N

Pentru acizi tari în care disocierea în soluție apoasă diluată este completă, $K_a = \infty$ iar pentru baza conjugată $K_b = 0$. Deoarece acizii tari sînt complet disociați, ei sînt de fapt la același nivel de tărie în care $H_3O^+(aq)$ este donorul de proton comun (și numai) în soluțiile apoase ale acizilor tari. Pentru bazele tari $K_b = \infty$ și $K_a = 0$ pentru acidul conjugat. Aceste baze sînt la nivelul aceleiași tării și $OH^-(aq)$ este acceptorul comun de proton (și numai) în soluțiile apoase ale bazelor tari.

ÎNTREBĂRI

1. Ce este o pereche conjugată de acid-bază? Se va arăta algebric că $K_a \cdot K_b = K_{apă}$ pentru fiecare din aceste perechi.

Scanned with OKEN Scanner

2. Acidul oxalic $H_2C_2O_4$ este un acid diprotic care conține doi protoni ce se pot disocia pentru a stabili echilibrele în două trepte. Se va arăta de ce sarea $NaHC_2O_4$ este amfiprotică.

3. Ce reprezintă efectul „de nivelare"? Se vor scrie ecuațiile care să arate nivelarea (a) acizilor tari $HClO_4$ și HNO_3 în apă; (b) a sărurilor $NaNH_2$ și NaH față de tăria bazică a NaOH în apă.

4. În soluția apoasă diluată, $pH + pOH = 14{,}0$ la 25°C, care este relația corespunzătoare pentru amoniacul lichid ca solvent?

$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

$$[NH_4^+]\,[NH_2^-] = K_i = 10^{-33}\,(\text{mol. } l^{-1})^2 \quad \text{la} -50°C$$

5. Cum este soluția apoasă a sării de $NaHCO_3$ acidă, bazică sau neutră? Cum va fi o soluție apoasă de $NaHC_2O_4$ acidă, bazică sau neutră?

Calcule de echilibru

Frecvent este necesar să se calculeze aciditatea sau bazicitatea soluțiilor. Calculul *fundamental* cuprinde trei relații care există în cadrul oricărei soluții de electrolit.

1. *Bilanțul de materiale.* Această relație este determinată de cantitățile diferitelor substanțe adăugate și dizolvate într-un volum cunoscut de soluție și de stoechiometria reacțiilor. Relația se exprimă cel mai bine în concentrații molare.

2. *Bilanțul sarcinilor* (*electroneutralitate*). Această relație pune în ecuație concentrația tuturor sarcinilor pozitive din soluție în raport cu concentrația tuturor sarcinilor negative din soluție. Concentrația sarcinilor este determinată de concentrația și sarcina fiecărui tip de ion care dă naștere sarcinilor.

3. *Echilibrul.* Concentrațiile molare ale tuturor substanțelor care iau parte la echilibrul din soluție va fi corelată de expresiile legii acțiunii maselor (K_a, K_b, $K_{apă}$).

De exemplu dacă C_b mol/l de bază $NH_3(g)$ sînt dizolvați în apă:

$$NH_3\,(g) \xrightarrow{H_2O} NH_3\,(aq)$$

se stabilesc următoarele echilibre:

a) $NH_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$

b) $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$

Scanned with OKEN Scanner

Se vor observa că există două reacţii care contribuie la concentraţia totală a ionilor $OH^-(aq)$ şi că se stabilesc următoarele :

$$C_b = [NH_3\,(aq)] + [NH_4^+\,(aq)] \qquad \text{bilanţ de materiale} \qquad (1)$$

$$[NH_4^+\,(aq)] + [H_3O^+\,(aq)] = [OH^-\,(aq)] \qquad \text{bilanţul sarcinilor} \qquad (2)$$

$$\frac{[NH_4^+\,(aq)]\,[OH^-(aq)]}{[NH_3\,(aq)]} = K_b^{NH_3} \qquad (3a)$$

echilibru

$$[H_3O^+(aq)]\,[OH^-\,(aq)] = K_{apă} \qquad (3b)$$

Este evident că există patru ecuaţii cu patru necunoscute. Dacă acestea se rezolvă se obţine o ecuaţie de gradul al treilea care cuprinde pe OH^- (aq).

$$[OH^-\,(aq)]^3 + K_b\,[OH^-\,(aq)]^2 - (K_b \cdot C_b + K_{apă})\,[OH^-\,(aq)] - K_b \cdot K_{apă} = 0$$

Rezolvarea acestei ecuaţii dă un răspuns exact pentru $[OH^-\,(aq)]$; $[H_3O^+\,(aq)]$ se poate calcula din ecuaţia (3b).

Deşi nu prezintă nici o dificultate niciodată de a scrie seria de relaţii exacte, necunoscuta poate fi însă la o putere superioară şi deci greu de rezolvat. De aceea se caută frecvent să se simplifice, pentru a uşura calculele. Astfel de simplificări sînt valabile numai dacă dau un răspuns exact în cadrul cerinţelor calculului. În cazul precedent, dacă concentraţia NH_3 dizolvat este mare, atunci reacţia lui NH_3 (aq) este sursa principală de OH^- (aq). Concentraţia lui H_3O^+ este astfel neglijabilă în raport cu concentraţia lui NH_4^+ şi ecuaţiile (1) — (3) se pot scrie :

$$C_b = [NH_3\,(aq)] + [NH_4^+\,(aq)] \qquad (1')$$

$$[NH_4^+\,(aq)] = [OH^-\,(aq)] - [H_3O^+\,(aq)] \cong [OH^-\,(aq)] \qquad (2')$$

$$\frac{[NH_4^+\,(aq)]\,[(OH^-\,(aq)]}{[NH_3\,(aq)]} = K_b \qquad (3a')$$

Adică

$$[OH^-\,(aq)]^2 + K_b\,[OH^-\,(aq)] - K_b \cdot C_b = 0$$

care este o ecuaţie de gradul al doilea şi gata rezolvată. Se va observa totuşi, că în soluţii mai sînt încă ioni $H_3O^+(aq)$ şi deşi concentraţia este foarte mică, se poate calcula din relaţia pentru $K_{apă}$, folosind valoarea lui $[OH^-(aq)]$.

Scanned with OKEN Scanner

ÎNTREBĂRI

Să se calculeze *p*H-ul următoarelor soluții la 25°C :

1. HCl $1,5 \times 10^{-2}$ M
2. CH_3COOH $1,5 \times 10^{-2}$ M
3. H_2SO_4 $1,5 \times 10^{-2}$ M
4. NaOH $1,5 \times 10^{-2}$ M
5. Na (CH_3CO_2) $1,5 \times 10^{-2}$ M
6. O soluție de NaOH de $1,5 \times 10^{-3}$ M *și* în Na (CH_3CO_2) $1,5 \times 10^{-1}$ M.

Scanned with OKEN Scanner

MĂSURAREA *p*H-ului

Indicatori acid-bază

Indicatorii acid-bază sînt de obicei compuşi organici cu structuri complexe. În soluţie ei pot fie să doneze un proton (*indicator* acid) fie să accepte un proton (*indicator bazic*). Sînt bicromatici : formele protonice şi neprotonice au culori diferite.

În soluţie cele două forme sînt în echilibru, aşa cum se prezintă ecuaţia generală :

$$HIn^{x}\,(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{+}\,(aq) + In^{x-1}\,(aq) \qquad (1)$$

Constanta indicatorului corespunzător pentru aciditate este :

$$K_{In} = \frac{[H_3O^{+}\,(aq)]\;[In^{x-1}\,(aq)]}{[HIn^{x}\,(aq)]} \qquad (2)$$

În cazul general, sarcina x a formei protonizate a substanţei indicatoare poate fi . . . $-1,0,+1$. Cînd $x = 0$, se poate adăuga indicator în soluţie ca acid HIn nedisociat, sau ca sare, $Na^{+}In^{-}$. Cînd $x=+1$ s-ar putea adăuga un indicator ca In nedisociat sau ca sare $In^{+}Cl^{-}$. Cînd $x=-1$ indicatorul s-ar putea adăuga în mod tipic sub forma unei sări $Na^{+}\,HIn^{-}$.

Starea de echilibru a indicatorului este dirijată de aciditatea soluţiei, raportul concentraţiilor celor două forme diferite ale indicatorului, fiecare cu culoarea caracteristică, fiind dată de relaţia :

$$\frac{[In^{x-1}(aq)]}{[HIn^{x}(aq)]} = \frac{K_{In}}{[H_3O^{+}(aq)]}$$

$$\lg_{10}\frac{[HIn^{x}\,(aq)]}{[In^{x-1}\,(aq)]} = pK_{In} - pH \qquad (3)$$

Astfel culoarea soluţiei depinde de *p*H.

Scanned with OKEN Scanner

Totuşi culoarea substanţei celei mai puţin concentrate în mod normal nu este percepută cu ochiul liber dacă cealaltă substanţă este prezentă în exces. De obicei un exces de 10 ori mai mare al unei forme acoperă culoarea celeilalte. Astfel, pentru $pH > (pK_{In} + 1)$ se distinge numai culoarea lui In^{x-1} (aq). Dacă $pH < pK_{In} - 1$) se distinge numai culoarea lui HIn^{x} (aq).

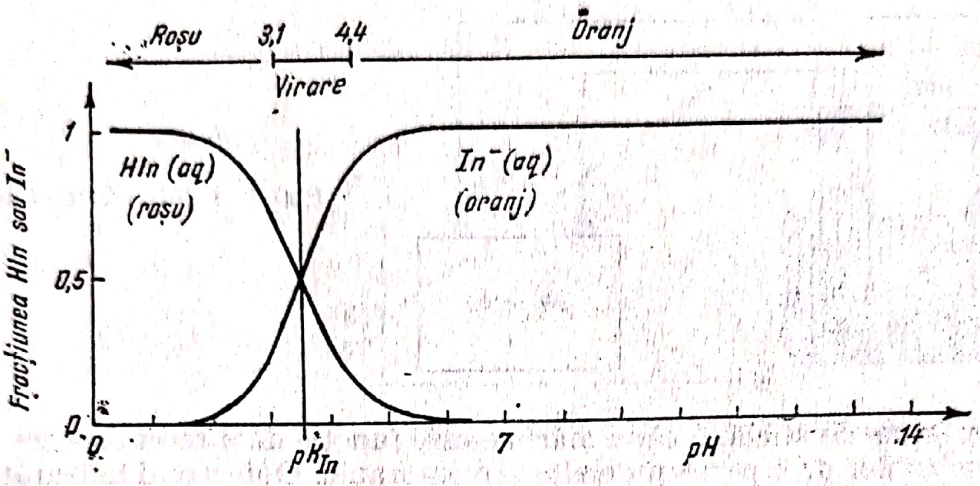


Fig. 4. Indicatorul metiloranj.

Dacă $p\,H = pK_{In}$, atunci ambele forme sînt prezente în concentraţie egală şi se vede o culoare intermediară. Astfel, indicatorii prezintă tipic o schimbare a culorii într-un domeniu de pH de două unităţi ($pK_{In} \pm 1$).

Comportarea metiloranjului este arătată în fig. 4. Există un număr mare de alţi indicatori caracterizaţi prin diferite valori ale lui K_{In} şi corespunzător diferite valori pentru domeniul de pH la care are loc virajul. În fiecare caz schimbarea de culoare este sensibilă în cadrul intervalului de viraj, dar nu în afara acestui interval.

Trebuie să se ţină minte că întotdeauna indicatorii sînt sau acizi sau baze. Adăugaţi unei soluţii, ei reacţionează şi revin la un echilibru schimbînd aciditatea soluţiei, în cadrul procesului. Indicatorii adecvaţi trebuie să fie foarte absorbtivi, astfel încît să necesite o cantitate minimă de indicator. În aceste condiţii, schimbarea acidităţii datorită indicatorului este mică, însă dacă se adaugă cantităţi mari de indicatori şi soluţia este slab tamponată, atunci pH-ul condiţionat de echilibrul indicatorului poate fi complet diferit de pH-ul soluţiei, înainte ca indicatorul să fi fost adăugat.

pH-metrul

O altă metodă de măsurare a pH-ului foloseşte o celulă electrochimică (fig. 5).

Celula constă din doi electrozi imersaţi într-o soluţie şi legaţi la un dispozitiv special de măsurare; potenţialul măsurat este funcţie de aciditatea soluţiei.

Scanned with OKEN Scanner

„Sticla" sau „electrodul indicator" constă dintr-un electrod interior R_1 permanent imersat într-o soluţie de aciditate constantă S. Diferenţa de potenţial dezvoltată între R_1 şi S este constantă faţă de toate condiţiile celulei. Soluţia S este conţinută într-o membrană subţire din sticlă specială M. Cînd electrodul este imersat în soluţie, se dezvoltă un potenţial

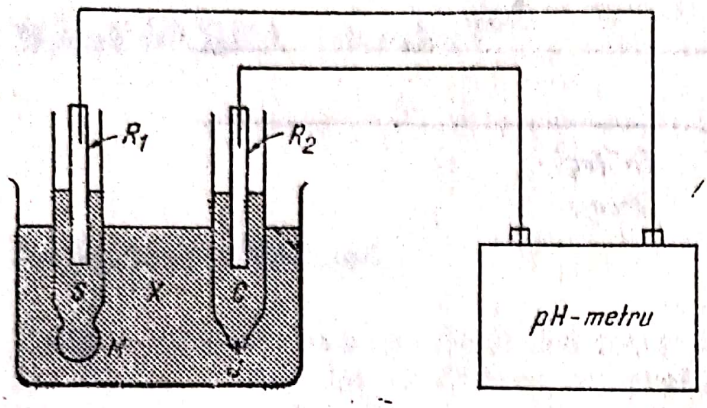


Fig. 5. Celula electrochimică.

în membrana de sticlă, a cărei mărime este funcţie de diferenţa între aciditatea soluţiilor de o parte şi de alta a membranei. Obiectivul măsurătorilor este să indice schimbările în potenţial prin membrană cînd aciditatea soluţiei în care sînt imersaţi electrozii X se modifică.

Scopul electrodului de referinţă este să completeze celula electrochimică, deoarece oricare aparat de măsurat potenţialul necesită două legături. „Electrodul de referinţă" are un electrod interior R_2 care este imersat într-o soluţie C de compoziţie fixă (în cazul obişnuit al unui electrod de referinţă de calomel, aceasta este o soluţie saturată de KCl). Potenţialul dezvoltat între R_2 şi C este constant. Contactul între soluţia C şi soluţia a cărei aciditate trebuie măsurată se realizează printr-un mic orificiu, sau legătură J, la baza electrodului. Soluţia C este astfel încît aşa-numitul potenţial al lichidului de joncţiune dezvoltat în J să fie constant chiar pentru acidităţi variabile ale soluţiei X.

Cei doi electrozi imersaţi în soluţia X şi dispozitivul de măsurare completează celula electrochimică. Potenţialul întregei celule este alcătuit dintr-un număr de termeni constanţi şi unul (potenţialul din membrană) care variază cu aciditatea soluţiei X. Relaţia între potenţialul celulei şi pH-ul soluţiei este liniară (fig. 6), deşi înclinaţia dreptei depinde de temperatură. Diferite celule cu diferiţi electrozi de sticlă şi de referinţă şi diferite soluţii pentru umplerea internă dau răspunsul pentru aceeaşi înclinaţie ($m = 1$ unităţi pH/0,059 V la 25°C) însă intersecţia are diferite valori (b egal cu pH-ul la care $E = 0$).

În practică, în primul rînd se calibrează pH-metrul. Se introduc electrozii într-o soluţie al cărui pH a fost determinat într-un fel oarecare. S-a convenit ca aparatul de măsură să fie aranjat pentru citit direct pH-ul mai curînd decît potenţialele. De fapt calibrarea înseamnă determinarea valorii lui b; în practică se ajustează pH-metrul pentru citirea valorii unei soluţii cunoscute înainte de a-l utiliza pentru măsurarea soluţiei necunoscute.

Scanned with OKEN Scanner

*p*H-metrul poate fi, fie un potenţiometru de zero fie un voltmetru electronic cu citire directă. Din cauza rezistenţei mari a membranei de sticlă care alcătuieşte o parte din celulă, dispozitivul de măsurare are particularitatea specială să funcţioneze numai pentru un curent de măsurare foarte mic (10^{-20} A !).

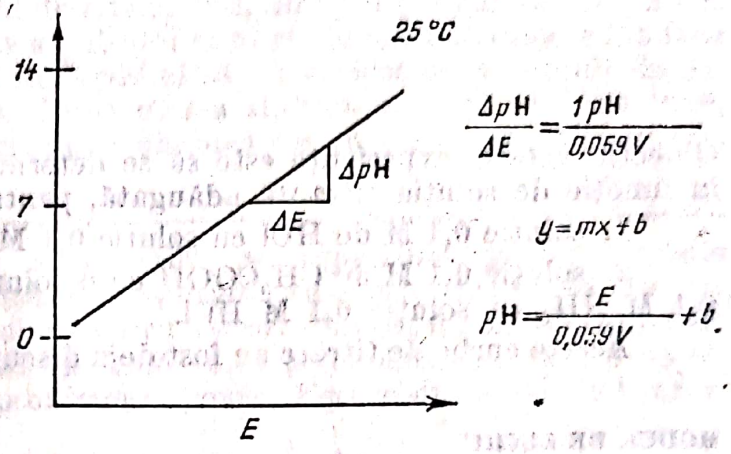


Fig. 6.

ÎNTREBĂRI

1. Dacă *p*H-ul unei soluţii *X* creşte cu o unitate la 25°C, care va fi schimbarea corespunzătoare în $E_{celulă}$? Se va da mărimea acestei schimbări şi se va decide dacă electrodul de sticlă devine mai pozitiv sau mai negativ faţă de electrodul de referinţă.

2. Dacă membrana electrodului de sticlă are o rezistenţă de $10^{+8}\Omega$, care este maximul de curent care poate trece prin *p*H-metru în timpul măsurătorii, dacă eroarea datorită voltajului *IR*, scade în membrană pînă la mai puţin de 0,01 unităţi *p*H la 25°C.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 17

CURBELE DE TITRARE

Obiectul acestei experienţe este să se determine curba de titrare, *p*H-ul în funcţie de soluţia titrantă adăugată, pentru următoarele reacţii :

1. soluţie 0,1 M de HCl cu soluţie 0,1 M de NaOH
2. soluţie 0,1 M de CH_3COOH cu o soluţie 0,1 M NaOH sau soluţie 0,1 M NH_3 cu soluţie 0,1 M HCl.

Aceste curbe de titrare au fost deja discutate în cadrul Experienţei 8.

MODUL DE LUCRU

Se pregătesc soluţiile de stocare a reactivilor. Se dă concentraţia exactă a soluţiei de HCl, iar concentraţiile celorlalte soluţii trebuie determinate. Se vor înregistra numerele soluţiilor de stocare utilizate.

Se etalonează *p*H-metrul faţă de soluţia tampon de referinţă. Înainte de utilizarea aparatului, se clătesc electrozii bine cu apă distilată şi se şterg perfect cu o pînză absorbantă curată înainte de a-i cufunda în soluţia tampon.

După etalonare, electrozii se clătesc din nou bine cu apă distilată şi înainte de a-i utiliza la titrare se şterg perfect cu o pînză absorbantă, curată.

Nu se va arunca soluţia tampon utilizată, ci se va păstra într-un vas potrivit.

La utilizarea aparatului, se admite că toate soluţiile sînt la temperatura camerei, iar aparatul o dată etalonat, nu se va schimba dispozitivul de control şi de ajustare a temperaturii.

Pentru titrări, se vor folosi pahare de 250 ml şi un agitator mecanic. Cu o pipetă bine clătită, se introduc în pahar exact 25 ml din soluţia de stocare din prima substanţă menţionată în cadrul perechilor de reactivi şi se adaugă 100 ml apă distilată. Se aşază cu grijă electrodul *p*H-metrului în soluţie, lăsînd cel puţin 2 cm spaţiu deasupra fundului paharului, în aşa fel ca să nu vină în contact cu agitatorul şi să se spargă electrodul de sticlă, care este fragil. Se agită cu viteză moderată fără a stropi şi se titrează cu a doua soluţie de stocare din perechea de reactivi ; aceasta se picură dintr-o biuretă de 50 ml spălată bine. Se înscriu atît citirile de *p*H cît şi cele de pe biuretă înainte de a se adăuga substanţa cu care se titrează. În timpul titrării, se citesc indicaţiile *p*H-metrului pînă la o aproximaţie de 0,1 unităţi *p*H şi indicaţiile biuretei pînă la o precizie de 0,02 ml.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru titrarea HCl—NaOH, se adaugă cîte 2 ml soluţie titrantă pînă la pH = 3; apoi se adaugă cu picătura pînă la pH > 11. Se continuă titrarea peste acest punct, adăugînd 10 ml în plus de soluţie titrantă în porţiuni de cîte 2 ml.

Pentru titrările CH_3COOH-NaOH sau NH_3—HCl, se adaugă întîi 2 ml de substanţă în porţiuni de cîte 0,2 ml, iar apoi porţiuni de cîte 2 ml. Se observă viteza de variaţie a pH-ului şi se scade mărimea fiecărui adaos în etapele următoare, astfel încît pH-ul să nu varieze cu mai mult de 0,2 unităţi pH la fiecare adaos. După ce s-a stabilit punctul de inflexiune, se continuă titrarea, adăugîndu-se un plus de 10 ml soluţie titrantă în porţiuni de cîte 2 ml.

Pe o foaie de hîrtie milimetrică se reprezintă grafic curbele pH de titrare (a) şi (b). Se notează pe grafic domeniile de pH corespunzătoare virajelor pentru fiecare indicator; metiloranj (pH 3,1—4,4), roşu de metil (pH 4,4—6,3) şi fenolftaleină (pH 8—9,6).

Se va discuta aproximarea pentru fiecare din aceşti indicatori pentru ambele titrări.

Din rezultatele obţinute se vor calcula:

1. Concentraţia soluţiilor de stocare NaOH şi CH_3COOH (sau NH_3) cu ajutorul concentraţiei soluţiei etalon de HCl.

2. O valoare experimentală pentru K_a a CH_3COOH (sau K_b a NH_3) din pH-ul corespunzător punctului de mijloc a curbei de titrare.

ÎNTREBĂRI

1. Folosind valoarea acceptată pentru K_a a CH_3COOH se va calcula pH-ul la punctul de echivalenţă din titrarea CH_3COOH-NaOH.

2. Folosind valoarea acceptată pentru K_b se va calcula pH-ul la punctul de echivalenţă din titrarea NH_3-HCl.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 18

CONSTANTA DE DISOCIERE ACIDĂ A ROŞULUI DE METIL

Obiectul acestei experienţe este să se determine constanta de aciditate a indicatorului K_{In}, pentru un indicator tipic de acid-bază şi să se ilustreze mecanismul schimbării culorii. Indicatorul care trebui examinat este roşul de metil. Într-o soluţie apoasă echilibrul se poate reprezenta simplu astfel:

$$HMR(aq) + H_2O \rightleftarrows MR^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Indicatorul arată o schimbare de culoare de la roşu la galben cînd *p*H-ul este în domeniul 4,2 — 6,3.

Metoda se bazează pe culorile diferite ale HMR şi MR^- în soluţiile apoase; concentraţiile acestora se vor determina spectrometric. Dacă se măsoară şi *p*H-ul soluţiei, concentraţiile la echilibru pot servi pentru determinarea valorii constantei:

$$K_{In} = \frac{[H_3O^+(aq)]\ [MR^-(aq)]}{[HMR(aq)]} \qquad (1)$$

Concentraţia substanţelor colorate se poate determina din absorbanţa A a soluţiei:

$$A = kbc$$

în care k este o constantă care depinde de lungimea de undă λ a radiaţiei şi de natura substanţei;
b — grosimea stratului de lichid;
c — concentraţia substanţelor absorbante.

Absorbanţa unei soluţii colorate este astfel o funcţie atît a lungimii de undă a radiaţiei cît şi a concentraţiei substanţelor colorate. În fig. 18-1 sînt date spectrele de absorbţie ale HMR şi MR^- în soluţie apoasă.

Dacă în soluţie sînt prezente simultan două substanţe colorate HMR şi MR^-, absorbanţa ambelor substanţe este aditivă şi absorbanţa *totală* A' a soluţiei pentru o anumită lungime de undă λ' este dată de expresia:

$$A' = k'_{HMR}\, bc_{HMR} + k'_{MR^-}\, bc_{MR^-}(\lambda') \qquad (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

La a doua lungime de undă λ'', absorbanţa totală a soluţiei va fi diferită, chiar dacă concentraţiile substanţelor nu s-au schimbat:

$$A'' = k''_{HMR}\, bc_{HMR} + k''_{MR^-}\, bc_{MR^-}\,(\lambda'') \qquad (3)$$

Astfel măsurătorile absorbţiei totale ale soluţiei la două lungimi de undă diferite λ' şi λ'' şi cunoaşterea valorilor constantelor caracteristice k

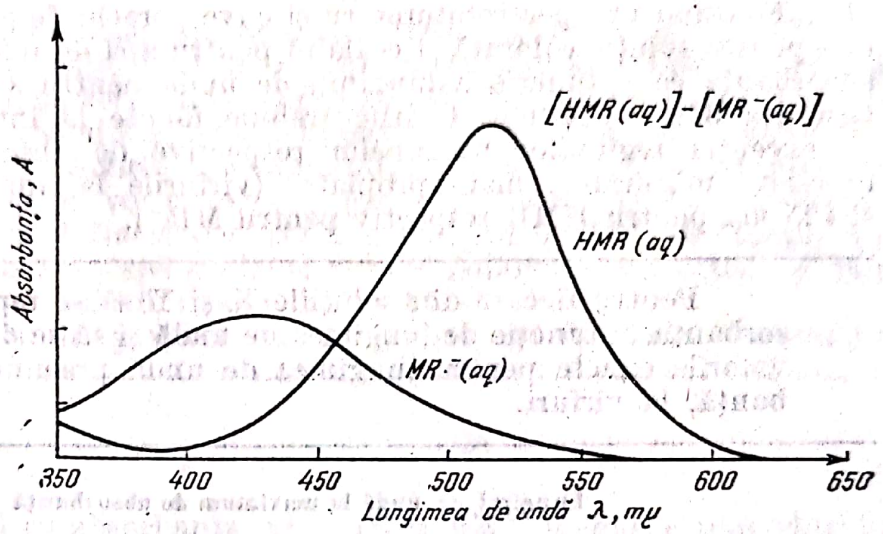


Fig.18-1.Absorbanţa HMR şi MR^- (roşu de metil).

permite rezolvarea ecuaţiilor (2) şi (3) pentru concentraţiile HMR şi MR^-.

MODUL DE LUCRU

Se clăteşte şi se umple o biuretă de 50 ml cu o soluţie de stocare de 0,01 % greut. de roşu de metil. Apoi se prepară pe rînd, într-un balon cotat de 100 ml, fiecare din soluţiile indicate în tabelul 18-1. Volumele soluţiilor de roşu de metil trebuie măsurate *exact* cu biureta, însă celelalte volume nu sînt critice şi se pot măsura uşor cu cilindrul gradat. Diluţia finală la volum constant trebuie făcută *exact* astfel încît concentraţia totală a roşului de metil dizolvat să fie aceeaşi pentru oricare din cazuri.

Tabelul 18-1

Soluţia	Roşu de metil 0,01%, ml	HCl soluţie 0,01 M, ml	$Na(CH_3CO_2)$ soluţie 0,04 M, ml	CH_3COOH soluţie 0,02 M, ml	Volumul final ml	pH-ul
X	10	10	—	—	100	≈2
Y	10	—	25	—	100	≈8
1	10	—	25	50	100	
2	10	—	25	25	100	
3	10	—	25	10	100	
4	10	—	25	5	100	

Scanned with OKEN Scanner

Prima treaptă din cadrul experienței cuprinde determinarea lungimilor de undă la care HMR și MR^- prezintă maximum de absorbție în soluție apoasă.

Soluția X are $p\mathrm{H} \approx 2$, și indicatorul dizolvat este prezent aproape în întregime în forma HMR; soluția Y are $p\mathrm{H} \approx 8$ și indicatorul dizolvat este aproape în întregime în forma MR^-. Amîndouă soluțiile conțin aceeași concentrație a indicatorului dizolvat c_{In}.

Folosind un spectrofotometru și cuve perechi de grosime cunoscută, una pentru soluție colorată și cealaltă pentru apa de referință, se măsoară absorbanța ca o funcție a lungimii de undă pentru soluțiile X și Y în regiunea 340 — 620 mμ. Citirile trebuie făcute la intervale de 20 mμ cu excepția regiunilor maximelor respective de absorbanță unde sînt necesare măsurători mai apropiate (vîrfurile la aproximativ 520 mμ și 425 mμ pentru HMR respectiv pentru MR^-).

Pentru fiecare din soluțiile X și Y să se reprezinte grafic absorbanța în funcție de lungimea de undă și să se determine care sînt valorile exacte pentru lungimea de undă precum și pentru absorbanță, la vîrfuri.

Lungimi de undă la maximum de absorbanță

(vîrf)

HMR $\lambda' =$ ——mμ; MR^- $\lambda'' =$ ——mμ

Soluția	c_{HMR}	c_{MR^-}	Absorbanța λ'	Absorbanța λ''
X	c_{In}	— —	A'_X ——	A''_X ——
Y	— —	c_{In}	A'_Y ——	A''_Y ——

În etapa a doua trebuie determinate pH-ul și concentrațiile relative ale HMR și MR^- în fiecare din soluțiile 1, 2, 3 și 4.

Se va etalona pH-metrul față de soluția tampon de referință. Pentru fiecare din soluțiile 1, 2, 3 și 4 se va determina pH-ul și se va măsura absorbanța la lungimile de undă λ' și λ''. Atunci, în fiecare caz:

$$c_{HMR} + c_{MR^-} = c_{In}$$

Dacă se notează fracțiunea de indicator disociată cu α, fracțiunea de indicator nedisociată va fi $1 - \alpha$; atunci:

$$\frac{[MR^-]}{[HMR]} = \frac{\alpha c_{In}}{(1-\alpha)\, c_{In}} = \frac{(A'_X - A')}{(A' - A'_Y)} \qquad (4)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care A' este absorbanța soluției la lungimea de undă λ'. Pentru măsurătorile la lungimile de undă λ'',

$$\frac{[MR^-]}{[HMR]} = \frac{\alpha c_{In}}{(1-\alpha)\, c_{In}} = \frac{(A''_X - A'')}{(A'' - A''_Y)}$$

Să se calculeze concentrațiile relative ale HMR și MR^- în fiecare din soluțiile 1, 2, 3 și 4 din măsurătorile de absorbanță. Se vor obține două serii de concentrații relative pentru fiecare soluție, una de la datele lui λ' și alta de la datele lui λ''. Din *p*H-ul soluțiilor, se calculează valorile corespunzătoare ale lui K_{In}. Rezultatele experimentale se vor reprezenta grafic în forma unei curbe de distribuție, arătînd fracțiunea HMR și fracțiunea MR^- ca funcție de *p*H. Se va indica după grafic care este domeniul cunoscut de *p*H pentru virajul culorii roșului de metil.

Corespunde graficul de distribuție cu domeniul virajului?

ÎNTREBĂRI

1. Admițînd ca absorbanța lui HMR și MR^- în soluție este aditivă, să se deducă ecuația (4). Ce alte presupuneri sînt implicate în ecuația (4)?

2. Care este valoarea acceptată pentru K_{In} a roșului de metil? Care este structura roșului de metil?

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 19

PRODUSUL DE SOLUBILITATE

Într-o soluţie saturată care conţine un exces de substanţă nedizolvată, există un echilibru între starea solidă şi soluţia saturată;
Substanţa nedizolvată ⇄ substanţă dizolvată (soluţie saturată)

Pentru substanţele dizolvate care nu sînt electroliţi ca în cazul zaharozei în apă, substanţa dizolvată se află în formă de molecule dizolvate şi echilibrul se poate exprima astfel:

$$C_{12}H_{22}O_{11}\,(s) \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} C_{12}H_{22}O_{11}(aq) \qquad \text{(soluţie saturată)}$$

Legea acţiunii maselor adecvată acestui echilibru are forma următoare:

$$\frac{[C_{12}H_{22}O_{11}(aq)]}{[C_{12}H_{22}O_{11}(s)]} = K \qquad \text{(soluţie saturată)}$$

însă expresia se poate simplifica, deoarece concentraţia substanţei dizolvate este independentă de cantitatea de aceeaşi substanţă nedizolvată adică concentraţia substanţei nedizolvate este constantă. Deoarece se consideră că un solid are o concentraţie unitară, expresia echilibrului devine:

$$\frac{[C_{12}O_{22}O_{11}(aq)]}{1} = K' \qquad \text{(soluţie saturată)}$$

În cazul zaharozei K' are valoarea 904 g sau 2,64 mol zaharoză dizolvată la litru de soluţie, la 25°C.

În cazul substanţelor dizolvate care sînt *electroliţi*, expresia echilibrului se poate dezvolta mai departe. Astfel, în cazul clorurii de argint în apă, sarea este relativ insolubilă, şi totuşi se comportă ca un *electrolit tare*. Clorura de argint dizolvată este în întregime prezentă în stare de ioni:

$$AgCl_{\text{nedizolv.}} \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} AgCl_{\text{dizolvată}} \qquad \text{(soluţie saturată)}$$

sau

$$AgCl(s) \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \text{(soluţie saturată)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Expresia pentru legea acţiunii maselor adecvată cazului de faţă are forma :

$$\frac{[Ag^+[aq)]\,[Cl^-(aq)]}{[AgCl\ (s)]} = K \qquad \text{(soluţie saturată)}$$

considerînd concentraţia substanţei nedizolvate egală cu unitatea rezultă :

$$[Ag^+\ (aq)]\,[Cl^-(aq)] = K = K_{ps} \qquad \text{(soluţie saturată)}$$

Aceasta este expresia *produsului de solubilitate*, iar echilibrul este caracterizat de faptul că produsul de solubilitate K_{ps} este constant. Această constantă reprezintă produsul concentraţiilor ionilor de argint şi a ionilor de clor într-o soluţie saturată de clorură de argint la o anumită temperatură.

Produsul de solubilitate se poate evalua determinînd concentraţiile ionilor dizolvaţi în orice soluţie saturată. Pentru cazul special de exces de clorură de argint în apă pură, fiecare mol de clorură de argint dizolvată dă un mol de ioni de argint şi un mol de ioni de clor, adică :

$$[Ag^+(aq)] = [Cl^-(aq)] = s$$

în care s este solubilitatea sării, în mol/l.

Concentraţiile ionilor se pot determina în mai multe feluri. De exemplu $[Ag^+(aq)]$ se poate determina folosind o celulă cu f.e.m. corespunzătoare (v. Experienţa 17), sau suma $[Ag^+(aq)]$ şi $[Cl^-(aq)]$ măsurînd conductibilitatea electrică (v. Experienţa 21). În majoritatea cazurilor (inclusiv cazul clorurii de argint) concentraţiile ionilor dintr-o soluţie saturată sînt prea mici pentru a fi determinate prin metode standard titrimetrice sau gravimetrice ; aceste metode se pot totuşi aplica la mai multe săruri solubile.

Pentru apa pură saturată cu clorură de argint la 25°C :

$$[Ag^+(aq)] = [(Cl^-\ (aq)] = s = 1{,}3 \times 10^{-5}\ \text{mol. l}^{-1}$$

şi

$$K_{ps} = 1{,}7 \times 10^{-10}\ (\text{mol. l}^{-1})^2$$

O dată evaluată în această situaţie de echilibru, constanta se poate utiliza pentru a se determina poziţia echilibrului în situaţii necunoscute.

De exemplu, dacă o soluţie 0,01 M de NaCl se tratează cu un exces de AgCl solidă, la echilibru va exista o anumită concentraţie de $Ag^+(aq)$ şi această concentraţie va fi egală cu concentraţia s' a AgCl dizolvate. Totuşi ionii $Cl^-(aq)$ în soluţie saturată provin din două surse : (1) NaCl dizolvată şi (2) AgCl dizolvată. Atunci :

$$[Ag^+\ (aq)] = s' \quad [Cl^-(aq)] = s' + 0{,}01$$

Scanned with OKEN Scanner

Relaţia dintre concentraţiile acestor ioni şi această soluţie saturată se caracterizează prin aceeaşi constantă K_{ps} şi de aceea:

$$[Ag^+(aq)]\,[Cl^-(aq)] = s'\,(s' + 0{,}01) = 1{,}7 \times 10^{-10}\ (\text{mol. } l^{-1})^2 \quad \text{la } 25°C$$

$$(s')^2 + 0{,}01\,s' - 1{,}7 \times 10^{-10} = 0$$

şi soluţia acestui pătrat pentru rădăcina pozitivă dă:

$$s' = 1{,}7 \times 10^{-8}\ \text{mol. } l^{-1}$$

astfel încît prezenţa NaCl dizolvată cu un ion de Cl^- (aq) comun a anulat solubilitatea AgCl.

În această experienţă se vor determina valorile constantei produsului de solubilitate pentru cele două săruri, folosind diferite metode.

1. *Perclorat de potasiu*:

$$KClO_4\,(s) \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} K^+\,(aq) + ClO_4^-\,(aq) \qquad \text{(substanţă saturată)}$$

$$K_{ps} = [K^+(aq)]\,[ClO_4^-(aq)]$$

Această sare este relativ solubilă şi se va utiliza o metodă gravimetrică pentru a se găsi greutatea de perclorat de potasiu necesară să satureze o cantitate dată de apă.

2. *Acetat de argint*:

$$Ag\,(CH_3CO_2)\,(s) \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} Ag^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq) \qquad \text{(soluţie saturată}$$

$$K_{ps} = [Ag^+\,(aq)]\,[CH_3CO_2^-\,(aq)]$$

Această sare este foarte solubilă; se vor prepara o serie de soluţii care iniţial vor conţine cantităţi cunoscute de ion de argint şi de ion acetat într-un volum dat. Concentraţiile vor fi astfel alese încît în unele cazuri se va forma un precipitat; în alte cazuri soluţiile finale vor fi nesaturate faţă de acetatul de argint dizolvat. În aceste din urmă cazuri, produsul ionic $[Ag^+(aq)]\,[CH_3CO_2^-\,(aq)]$ trebuie să fie mai mic decît K_{ps} şi în cazurile în care are loc precipitarea acetatului de argint, produsul celor două concentraţii trebuie să fie egal exact cu K_{ps} cînd se stabileşte echilibrul între solid şi soluţie. Concentraţia reală a ionilor Ag^+ (aq) în aceste soluţii saturate se poate determina prin analiză, iar concentraţia ionului $CH_3CO_2^-(aq)$ se poate calcula la rîndul său din stoechiometria reacţiei.

Concentraţia ionilor de $Ag^+(aq)$ se determină prin titrarea unei părţi din soluţia clară saturată cu o soluţie etalon de tiocianat de potasiu:

$$Ag^+(aq) + SCN^-(aq) \rightarrow Ag\,SCN\,(s)$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin titrare se formează un precipitat, în care se adaugă suficientă soluţie de tiocianat de potasiu ca să precipite cantitativ ionii Ag^+ (aq) ca AgCNS (s). Primul ion CNS^- (aq) peste cantitatea necesară ca să precipite ionul Ag^+ (aq) se detectează folosind Fe^{3+} (aq) ca indicator:

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightarrow Fe(SCN)^{2+}(aq)$$

Complexul tiocianat — Fe (III) format este roşu, intens colorat.

PROCEDEUL I. PRODUSUL DE SOLUBILITATE AL PERCLORATULUI DE POTASIU

Se cîntăresc exact circa 4 g de $KClO_4$ pur în prealabil uscat la 100°C. Se aduce într-un pahar de 250 ml curat, uscat şi se adaugă exact 100 ml de apă distilată cu un cilindru gradat. Se agită amestecul uşor şi continuu timp de 30 min, ca să se stabilească echilibrul de solubilitate. Se măsoară temperatura soluţiei saturate.

Se ia o hîrtie de filtru Whatman Nr. 1 de 9 cm diametru, se îndoaie ca pentru filtrare, se pune pe o sticlă de ceas curată şi uscată, avînd 7,5 cm diametru şi se cîntăresc exact — filtrul şi sticla de ceas. Se filtrează soluţia saturată prin hîrtie, folosindu-se o pîlnie curată şi uscată, iar filtratul se colectează într-un pahar de 250 ml. Se trece cantitativ pe hîrtia de filtru tot percloratul de potasiu nedizolvat şi, dacă este necesar, se utilizează puţin din filtratul limpede ca să se treacă ultimele urme pe hîrtia de filtru. Se lasă precipitatul să se scurgă bine, apoi se spală de două ori cu porţiuni de cîte 20 ml de acetonă. Se lasă hîrtia şi reziduul să se usuce la aer timp de 20 min, apoi se completează uscarea într-o etuvă la 100°C timp de 30 min. Se cîntăreşte exact sticla de ceas, hîrtia şi reziduul.

Din greutatea percloratului de potasiu nedizolvat se calculează:

1. Greutatea percloratului de potasiu dizolvat
2. Concentraţia ionului ClO_4^- (aq) şi a K^+(aq) în soluţie saturată (soluţia saturată de $KClO_4$ la temperatura camerei are densitatea 1,008 g/ml).
3. Valoarea pentru K_{ps} la o temperatură dată.

Poate fi cineva sigur că soluţia de perclorat de potasiu a fost în realitate saturată?

Se va imagina o altă experienţă care să indice dacă soluţia a fost sau nu saturată.

PROCEDEUL II. PRODUSUL DE SOLUBILITATE AL ACETATULUI DE ARGINT

Se clătesc şi se umplu două biurete de cîte 50 ml, una cu soluţie de $AgNO_3$ 0,2 M şi cealaltă cu o soluţie de Na (CH_3COO) 0,2 M.

1. Folosindu-se o serie de eprubete uscate se prepară soluţiile enumerate în tabelul 19-1. Se măsoară volumele necesare de apă distilată,

Scanned with OKEN Scanner

folosind o pipetă de 10 ml. Se acoperă fiecare eprubetă cu un dop curat de cauciuc învelit în foiță de aluminiu. (Acest lucru are scopul de a izola materialul organic din dop de ionii de argint. *De ce?*) Se agită prin scuturare fiecare eprubetă ca să se amestece conținuturile și se pune de o parte. După 1 oră (dacă stă mai mult, nu se strică), se examinează fiecare eprubetă pentru formarea de precipitat. Se înregistrează temperatura soluțiilor.

Tabelul 19-1

Soluție 0,2 M de de $AgNO_3$, ml	Soluție 0,2 M de $Na(CH_3CO_2)$, ml	Apă, ml[1])
1,0	5,0	4,0
2,0	5,0	3,0
3,0	5,0	2,0
4,0	5,0	1,0
4,0	4,0	2,0
4,0	3,0	4,0
4,0	2,0	3,0

[1]) În fiecare caz volumul total = 10,0 ml.

Fiecare din rezultatele *individuale* ale celor șapte eprubete dă indicații despre produsul de solubilitate al acetatului de argint. Produsul concentrațiilor de ioni „inițial" a fost fie mai mare fie mai mic decît K_{ps}, depinzînd de fiecare caz special.

Între ce limite definește seria de experiențe produsul de solubilitate?

---

2. Într-un pahar curat și uscat de 250 ml se măsoară 40 ml soluție de $AgNO_3$ 0,2 M și 20 ml soluție de Na (CH_3CO_2) 0,2 M. Se agită și se lasă cel puțin o oră ca precipitatul să se depună. Se clătește și se umple o biuretă de 50 ml cu soluție etalon de KCNS 0,1 M. Se înregistrează temperatura soluției saturate și, folosind o pipetă în prealabil clătită corespunzător se trece o porțiune de 25 ml de soluție limpede saturată într-un Erlenmeyer de 250 ml, pentru titrare. Se va avea grijă să nu treacă în Erlenmeyer și particule de precipitat, o dată cu soluția. Se adaugă 25 ml apă distilată în vasul de titrare, 1 ml soluție saturată de sulfat de amoniu ca indicator, și 2 ml acid azotic 3 M. Se titrează cu soluție etalon de KCNS pînă la prima culoare roșie persistentă. Se va repeta titrarea cu o porțiune proaspătă de 25 ml soluție saturată și se va face media rezultatelor.

Din rezultatele titrării se va determina concentrația ionilor de Ag^+ (aq) în soluția saturată și apoi concentrația ionilor de $CH_3CO_2^-$ (aq) precum și valoarea K_{ps}.

Scanned with OKEN Scanner

ÎNTREBĂRI

1. Produsul de solubilitate al bromurii de argint este $[Ag^+(aq)]\,[Br^-(aq)] = 4{,}6 \times 10^{-13}\ (mol.l^{-1})^2$ la 25°C.

Să se calculeze solubilitatea bromurii de argint (mol. l^{-1}) în a) apă pură, b) soluţie de NaBr 0,10 M, c) soluţie $AgNO_3$ 0,1 M, toate la 25°C.

2. Produsul de solubilitate al hidroxidului de Zn este :

$$[Zn^{2+}(aq)]\,[OH^-(aq)]^2 = 3{,}3 \times 10^{-17}\ (mol.\ l^{-1})^3 \text{ la } 25°C.$$

Să se calculeze concentraţia maximă a ionilor de OH^- pe care o poate avea o soluţie apoasă de zinc (II) 0,1 M fără să precipite hidroxidul de zinc.

3. Produsul de solubilitate al carbonatului de plumb este relativ mic, astfel încît se spune că este insolubil în apă :

$$K_{ps} = [Pb^{2+}(aq)]\,[CO_3^{2-}(aq)] = 7{,}2 \times 10^{-14}\ (mol.\ l^{-1})^2 \text{ la } 25°C$$

Folosind ecuaţii adecvate, să se explice de ce carbonatul de plumb este solubil în acid azotic 0,1 M.

4. Produsul de solubilitate al hidroxidului de mangan (II)

$$[Mn^{2+}\ (aq)]\ [OH^-(aq)]^2 = 2 \times 10^{-13}\ (mol.\ l^{-1})^3 \text{ la } 25°C$$

Să se calculeze concentraţia ionilor $OH^-(aq)$ într-o soluţie formată prin saturarea apei pure cu sare.

5. Poate fi o sare relativ insolubilă şi totuşi să fie un electrolit puternic? Discuţii.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 20

FORMULA ŞI STABILITATEA UNUI ION COMPLEX

Într-o soluţie de amoniac în apă, ionii de argint sînt în echilibru cu ionii complexului de argint:

$$Ag^+(aq) + n\,NH_3(aq) \rightleftarrows Ag(NH_3)_n^+(aq) \qquad (1)$$

În complex, grupele de amoniac sînt legate de atomul central de argint prin legături covalente de coordinaţie ($\leftarrow : NH_3$). Deşi în realitate sînt posibile grupe de amoniac cu numere de coordinaţie diferite ($n = 1, 2$ sau 3 etc.) în condiţii normale se detectează în soluţie numai un complex anumit de argint-amină. Astfel scrisă ecuaţia este generală pentru formarea complexului, şi constanta generală de echilibru are forma:

$$\frac{[Ag(NH_3)_n^+(aq)]}{[Ag^+(aq)]\,[NH_3(aq)]^n} = \beta_n \qquad (2)$$

în care β_n este constanta generală de echilibru pentru formarea complexului.

Formula şi constanta de formare (constanta de echilibru) a complexului se pot determina experimental. Una din metode cuprinde amestecarea unor soluţii cu concentraţii cunoscute de argint şi amoniac, şi apoi, după ce echilibrul s-a stabilit, determinarea concentraţiei ionului de argint necomplexat $[Ag^+(aq)]$. Concentraţiile de echilibru ale celorlalte substanţe se pot determina cu ajutorul calculelor stoechiometrice; apoi se pot stabili formula şi constanta de stabilitate.

Concentraţia de echilibru a ionilor de argint se poate determina prin măsurarea forţei electromotoare (Experienţa 25), însă o metodă mai simplă presupune precipitarea sub formă de bromură de argint:

$$Ag^+(aq) + Br^-(aq) \rightleftarrows AgBr\,(s) \qquad (3)$$

$$K_{ps} = [Ag^+(aq)]\,[Br^-(aq)] = 4{,}6 \times 10^{-13}\ (\text{mol. } l^{-1})^2 \text{ la } 25°C \qquad (4)$$

Dacă se adaugă bromură la sistemul complexului argint-amoniac pînă cînd precipită bromura de argint, atunci sistemul va cuprinde ambele echilibre *simultan*, reprezentate prin ecuaţiile (1) şi (3). Concentraţia de echilibru a ionilor de argint se poate calcula dacă se cunoaşte concentraţia ionului bromură din soluţia saturată:

$$[Ag^+(aq)] = \frac{K_{ps}}{[Br^-(aq)]} \qquad (5)$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru sistemele cu concentraţiile totale de argint şi amoniac dizolvate cunoscute :

$$[Ag^+(aq)] + [Ag(NH_3)_n^+(aq)] = C_{total}^{Ag} \quad (6)$$

şi

$$[NH_3(aq)] + n\,[Ag(NH_3)_n^+(aq)] = C_{total}^{NH_3} \quad (7)$$

Ecuaţiile (5), (6) şi (7) se pot rezolva iar constanta de formare se evaluează.

MODUL DE LUCRU

Se ia o biuretă de 50 ml bine clătită, se pun exact cîte 25 ml soluţie $AgNO_3$ 0,01 M în fiecare din cele trei baloane Erlenmeyer de 250 ml, curate şi uscate.

Cu un cilindru gradat se introduce în Erlenmeyer 10, 20 şi respectiv 30 ml soluţie de amoniac 2,0 M. Apoi se adaugă apă distilată cu un cilindru gradat aducîndu-se volumul fiecărei soluţii la 100 ml. Se închide fiecare din baloane cu un dop de cauciuc ca să se reducă la minimum pierderile de amoniac. Se amestecă bine conţinutul din fiecare balon.

Se clăteşte bine şi se umple o biuretă de 50 ml cu o soluţie de NaBr 0,01 M şi apoi se titrează fiecare soluţie prin picurare lentă pînă la *prima tulburare slabă* datorită bromurii de argint insolubile.

Din volumul şi concentraţia bromurii de sodiu ca soluţie titrantă şi din volumul total al soluţiei titrate să se calculeze concentraţia ionului bromură necesar şi suficient să precipite bromura de argint, apoi se calculează din relaţia pentru K_{ps} (Ecuaţia 4) concentraţia ionilor de Ag din soluţia titrată. În plus, se vor calcula concentraţiile totale de argint dizolvat şi de amoniac, respectiv, în fiecare soluţie titrată la punctul final.

Se înregistrează rezultatele în formă de tabel :

Soluţia	$V_{soluţie\ de\ titrare}^{NaBr}$	V_{total}	$[Br^-(aq)]$	$[Ag^+(aq)]$	$C_{total}^{Ag^+}$	$C_{total}^{NH_3}$
(1)						
(2)						
(3)						

Să se determine numărul de grupe de amoniac n coordinate la fiecare atom de argint, în felul următor :

Se va considera valoarea lui n număr întreg, ca fiind pe rînd 1, 2 şi 3. Pentru fiecare din cele trei soluţii titrate şi pentru fiecare valoare considerată a lui n, să se calculeze concentraţiile echilibrului aparent

Scanned with OKEN Scanner

pentru fiecare din constituenţii soluţiei din formele corespunzătoare ale ecuaţiilor (6) şi (7):

Soluţia $[Ag^+(aq)]\ [Ag(NH_3)_n^+(aq)]\ [NH_3(aq)]$

Pentru $n = 1$

(1)

(2)

(3)

Pentru $n = 2$

(1)

(2)

(3)

Pentru $n = 3$

(1)

(2)

(3)

Constanta de formare corespunzătoare ecuaţiei (2) se poate scrie sub forma:

$$\lg\ [Ag(NH_3)_n^+\ (aq)] - \lg\ [Ag^+\ (aq)] = n \lg\ [NH_3\ (aq)] + \lg\ \beta_n$$

sau

$$A = nB + \lg\beta_n$$

încît un grafic al lui A faţă de B trebuie să dea o linie dreaptă cu înclinaţia n şi cu intersecţia în $\lg\beta_n$.

Pentru fiecare $n = 1, 2$ sau 3, să se reprezinte grafic valorile corespunzătoare ale lui A faţă de B. Graficul bazat pe valorile postulate va da o linie dreaptă egală cu valoarea postulată pentru n. Să se examineze fiecare din cele trei grafice (trei puncte pentru fiecare) pentru liniaritate şi să se determine înclinaţia celei mai drepte dintre liniile care trec prin puncte.

Se pune întrebarea dacă înclinaţia măsurată coincide cu valoarea lui n pe care s-a bazat reprezentarea grafică specială?

Care din valorile postulate pentru n se potrivesc cel mai bine cu datele ecuaţiei (8)?

Să se determine valoarea lui n, formula ionului complex şi valoarea numerică a constantei de formare.

INTREBĂRI

1. Cîte perechi de electroni de legătură şi neparticipanţi trebuie să fie prezenţi în învelişul de valenţă al atomului central de argint din complexul cu amoniacul? Să se aprecieze geometria complexului.

Scanned with OKEN Scanner

2. Utilizînd ecuaţiile echilibrate corespunzătoare să se explice de ce clorura de argint, deşi aparent insolubilă în apă este solubilă în soluţie de amoniac în apă, în timp ce bromura de argint este insolubilă atît în apă cît şi în soluţie amoniacală.

3. Zincul formează un complex tetraamoniu $Zn(NH_3)_4^{2+}$ avînd o constantă de stabilitate generală $\beta_n = 2{,}5 \times 10^9$ la 25°C. Să se calculeze concentraţia $Zn^{2+}(aq)$ într-o soluţie 0,001 M în zinc total dizolvat şi 1,0 M în amoniac total dizolvat.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 21

CONDUCTANŢA

Una dintre proprietăţile unei soluţii care conţine ioni este capacitatea sa de a conduce curentul electric; această capacitate depinde atît de concentraţia cît şi de mobilitatea fiecărui ion prezent. La rîndul său, mobilitatea depinde de mărimea ionului şi de felul cum interacţionează ionii între ei şi cu solventul.

Măsurătorile de conductanţă se pot folosi la determinarea atît a sarcinilor şi a mobilităţii ionilor cît şi a concentraţiei ionilor în soluţie. Aceste din urmă date sînt valabile pentru stabilirea modului în care se ionizează substanţele în soluţie sau care este gradul de disociere al substanţei dizolvate.

Într-o soluţie electrolitică sînt prezenţi atît cationi cît şi anioni; numărul lor relativ este în aşa fel încît rezultă neutralitate electrică. Astfel într-o soluţie apoasă de clorură de sodiu, concentraţia molară a ionilor $Na^+(aq)$ şi $Cl^-(aq)$ este egală cu :

$$NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Prin trecerea curentului electric, atît anionul cît şi cationul se mişcă (în sensuri opuse); ionul $Cl^-(aq)$ este în realitate mai mobil decît ionul $Na^+(aq)$.

Dacă concentraţia NaCl dizolvată se măreşte ne-am putea aştepta la o creştere a capacităţii soluţiei de a conduce curentul prin simpla explicaţie că a crescut numărul de ioni prezenţi în unităţile de volum ale soluţiei. Există totuşi devieri de la această relaţie simplă, deoarece mobilitatea ionilor individuali depinde de atracţiile interionice şi de îngrămădirile de ioni, ambele crescînd în concentraţie.

Conductanţa ionică este aditivă, cu condiţia ca soluţiile să fie suficient de diluate. Astfel conductanţa unei soluţii care este 0,01 M în *ambii* electroliţi puternici NaCl şi NaOH ($[Na^+] = 0{,}020$ M, $[OH^-] = [Cl^-] = 0{,}010$ M) este egală cu suma conductanţelor soluţiilor separate de NaCl 0,01 M şi NaOH 0,01 M.

Conductanţă—Concentraţii

Comparînd conductanţele, concentraţiile soluţiilor se exprimă în echivalent-gram pe litru adică val/l (mai bine decît în moli pe litru). Motivul se poate vedea uşor, din reacţiile într-o soluţie de NaCl 1 M :

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

şi

$$[Na^+(aq)] = 1, \quad [Cl^-(aq)] = 1$$

iar într-o soluţie de $BaCl_2$ 1 M:

$$BaCl_2\,(s) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$

şi

$$[Ba^{2+}(aq)] = 1, \quad [Cl^-(aq)] = 2$$

În raport cu sarcina ionului mobil, soluţia de $BaCl_2$ este astfel de două ori mai concentrată decît soluţia de NaCl.

Greutatea electrochimică de echivalent-gram (GEG) a unei substanţe se defineşte astfel:

$$GEG = GFG \frac{2}{\sum_i n_i Z_i}$$

în care Z_i este sarcina ionului al i-lea, iar n_i este coeficientul acestui ion în ecuaţia echilibrată care exprimă disocierea unei greutăţi de gram-formulă GFG a compusului.

Concentraţia unui echivalent-gram pe litru va conţine echivalentul unui mol pe litru al fiecăreia din sarcinile ionice mobile pozitive şi negative.

$$NaCl: \quad GEG = GFG \frac{2}{(1 \times 1) + (1 \times 1)} = \frac{GFG}{1}$$

$$BaCl_2: \quad GEG = GFG \frac{2}{(1 \times 2) + (2 \times 1)} = \frac{GFG}{2}$$

ÎNTREBĂRI

1. Care sînt greutăţile electrochimice de echivalent-gram ale fiecăreia din următoarele substanţe dizolvate: $AgNO_3$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $K_3Fe(CN)_6$?

2. Pentru fiecare din următoarele soluţii de electroliţi puternici, se va calcula concentraţia fiecărei substanţe dizolvate în echivalent-gram pe litru (val/l) de soluţie: 1,69 g $AgNO_3$, 2,50 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 2,78 g $PbCl_2$, 4,22 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, fiecare fiind dizolvat într-un litru de soluţie.

3. Cum aţi fi calculat conductivitatea următoarelor soluţii ipotetice din conductivitatea cunoscută a soluţiilor reale;?

a) o soluţie 0,01 M în ioni $H^+(aq)$ şi 0,01 M în ioni $OH^-(aq)$

b) o soluţie 0,01 M în ioni $H^+(aq)$ şi 0,01 M în $C_2H_3O_2^-(aq)$.

Scanned with OKEN Scanner

Măsurarea conductanței

Măsurătorile pentru conductanță se realizează într-o celulă cu doi electrozi confecționați din metale nobile. Se trece un curent alternativ prin celulă pentru a evita electroliza; dacă s-ar folosi un curent continuu, soluția s-ar electroliza.

Conductanța k a unei soluții este inversul rezistenței R a porțiunii de soluție conținută între cei doi electrozi:

$$k_{sol} = \frac{1}{R_{sol}} \quad (\Omega^{-1}) \tag{1}$$

Dacă ionii dintr-o soluție ar fi complet independenți, conductanța soluției ar varia direct cu concentrația ionilor, însă se observă devieri de la liniaritate (fig. 21-1). Este convenabil ca, studiind aceste variații

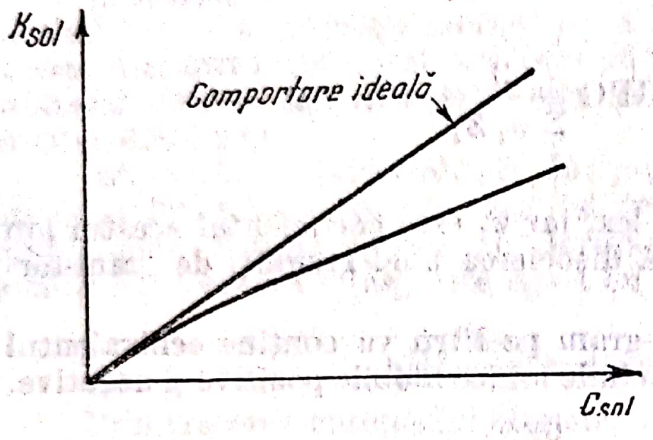


Fig. 21-1. Conductanța în funcție de concentrație.

ale conductanței cu concentrația sau comparînd conductanțele diferitelor substanțe dizolvate, să se considere conductanța echivalentă k, adică conductanța[1]) soluției raportată la concentrația soluției, concentrația fiind exprimată în greutăți de echivalent-gram pe litru de soluție:

$$K_{sol} = \frac{k_{sol}}{C_{sol}} \quad (\Omega^{-1})\,(\text{val/l})^{-1} \tag{2}$$

Conductanța echivalentă ar fi independentă de concentrație dacă ionii ar fi complet independenți, ori dacă interdependența lor nu depinde de concentrație. Totuși interacțiunea ionilor la concentrații mai mari determină variații în conductanța echivalentă (fig. 21-2).

Aparat pentru măsurarea conductivității

Aparatul este schițat în fig. 21-3. Circuitul constă din trei părți: celula, de o geometrie constantă, un autotransformator ca sursă de curent alter-

[1]) Rezistența soluției și deci conductanța depind de geometria celulei; R_{sol} este direct proporțională cu distanța dintre electrozi și invers proporțională cu suprafața electrozilor. Conductanța echivalentă definită aici are înțeles numai pentru măsurătorile făcute în aceeași celulă de conductibilitate. Diferite geometrii ale celulei vor da conductanțe diferite și conductanțe echivalente diferite pentru o soluție dată.

Scanned with OKEN Scanner

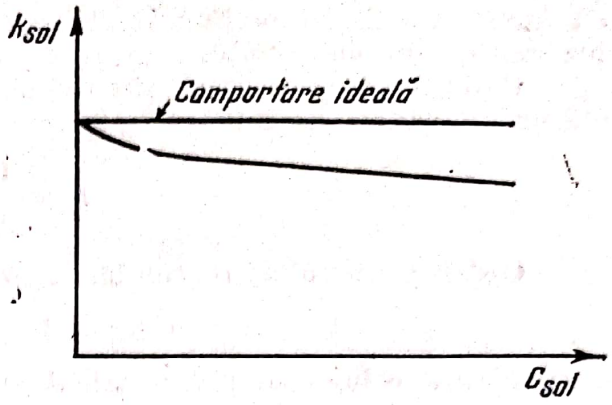


Fig. 21-2. Conductanţa echivalentă în funcţie de concentraţie.

nativ cu voltaj variabil cunoscut, şi un voltmetru de curent alternativ şuntat de o rezistenţă cunoscută.

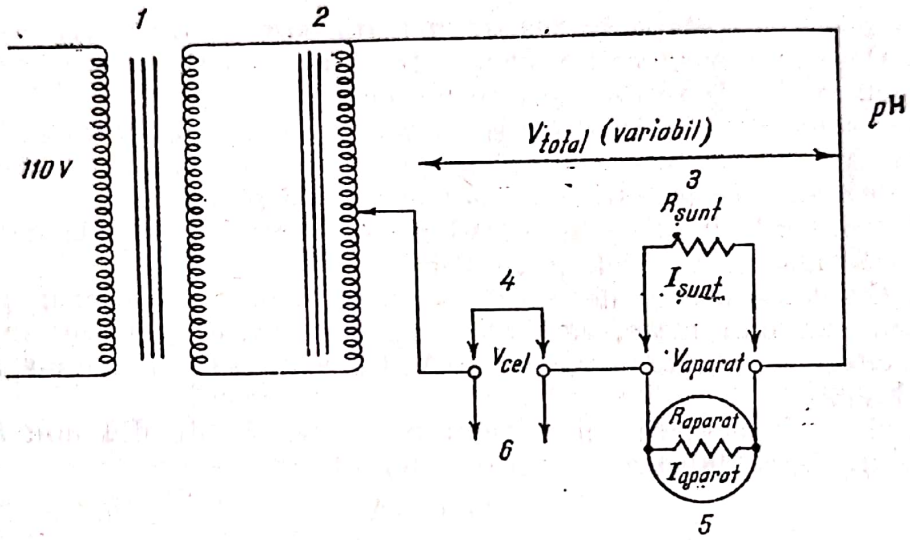


Fig. 21-3. Aparat pentru măsurarea conductivităţii :
1 — transformator pentru micşorarea tensiunii ; *2* — autotransformator ; *3* — şunt ; *4* — fişă pentru scurtcircuitare ; *5* — voltmetru ; *6* — celulă.

Măsurătorile se bazează pe legea lui Ohm (Anexa Cap. A-4). Celula se umple cu o soluţie potrivită, iar rezistenţa de valoare cunoscută este dispusă în serie cu celula (fig. 21-4). În etapa preliminară, alimentarea

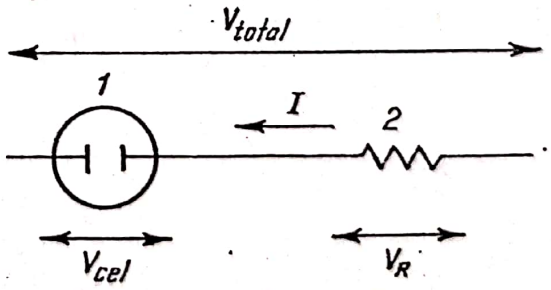


Fig. 21-4. Circuitul de măsurare al conductivităţii :
1 — celulă ; *2* — rezistenţă.

cu forţă este astfel reglată încît căderea totală de voltaj din celulă şi rezistenţa sînt cunoscute.

Curentul I care trece prin celulă şi prin rezistenţă se determină din măsurarea căderii voltajului V_R în rezistenţa cunoscută R:

$$I = \frac{V_R}{R}$$

Căderea de voltaj în celulă V_{cel} se poate calcula cu relaţia:

$$V_{total} = V_{cel} + V_R$$

şi rezistenţa celulei se poate calcula cu relaţia:

$$R_{cel} = \frac{V_{cel}}{I}$$

Există patru etape în fiecare măsurătoare a conductivităţii:

1. Curăţirea electrozilor prin cufundare în HCl concentrat şi apoi clătirea cu apă de la robinet şi la urmă cu apă distilată.

De asemenea se clăteşte şi se umple un pahar de 50 ml cu o soluţie adecvată în care se introduc electrozii. *Se va avea grijă ca electrozii să nu se îndoaie, să nu se răsucească sau să nu se deformeze.*

Măsurătorile în diferite soluţii nu se vor putea corela dacă se va schimba forma geometrică a celulei.

2. Cu comutatorul de scurtcircuitare şi cu voltmetrul şuntat la rezistenţa cea mai mare, se etalonează autotransformatorul în aşa fel ca să se citească pe aparat exact 25,0 V. Cu celula în scurtcircuit, aparatul indică V_{total}.

3. Se îndepărtează scurtcircuitarea şi se citeşte din nou indicaţia aparatului. Se calculează V_{cel} prin diferenţă:

$$V_{cel} = 25{,}0 - V_{aparat}$$

Dacă V_{cel} este mai mic de 5,0 V, voltajul va fi prea mic pentru calcule exacte. V_{cel} poate fi totuşi mic din cauză că rezistenţa celulei este mică faţă de rezistenţa şuntării voltmetrului. Dacă aşa stau lucrurile se repetă etapele 2 şi 3, folosind şunturile de rezistenţă din ce în ce mai mică, pe rînd, pînă se obţine o valoare satisfăcătoare pentru V_{cel}.

4. Cînd V_{cel} a fost determinat cu şuntarea adecvată, se calculează I_{cel} din valoarea corespunzătoare a V_{aparat}

$$I_{şunt} = \frac{V_{aparat}}{R_{şunt}}$$

$$I_{aparat} = \frac{V_{aparat}}{R_{aparat}}^{1)}$$

$$I_{cel} = I_{şunt} + I_{aparat}$$

---

[1]) Valoarea lui R_{aparat} este indicată pe aparat.

Scanned with OKEN Scanner

MODUL DE LUCRU

1. Se va determina exact conductanţa soluţiilor de NaCl, HCl, NaOH, $Na(CH_3CO_2)$ şi NH_4Cl de concentraţiile indicate în tabelul 21-1.

Tabelul 21-1. Concentraţiile unor soluţii

Substanţa dizolvată	Concentraţia, val/l
1. NaCl	0,010 0,0050; 0,0020; 0,0010
HCl	0,010
NaOH	0,010
$Na(CH_3CO_2)$	0,010
NH_4Cl	0,010
2. CH_3COOH	0,020; 0,010; 0,0050; 0,0010
NH_3	0,020; 0,010; 0,0050; 0,0010

a. Admiţînd că fiecare din aceste soluţii este complet disociată în soluţie apoasă, se vor scrie ecuaţiile echilibrate pentru reacţiile de disociere.

b. Pe baza conductanţelor măsurate, se consideră cationii $H^+(aq)$, $Na^+(aq)$ şi $NH_4^+(aq)$ în ordinea mobilităţii şi anionii $Cl^-(aq)$, $OH^-(aq)$ şi $CH_3CO_2^-(aq)$ de asemenea, în aceeaşi ordine.

Se va discuta şi explica această ordine.

c. Pentru NaCl, se va reprezenta grafic k_{sol} ca o funcţie a C_{sol} şi k_{sol}/C_{sol} ca o funcţie a C_{sol}.

Se va discuta natura liniară fundamentală a acestor grafice şi se vor explica devierile de la alura liniară.

d. Din conductanţele măsurate şi admiţînd că conductanţele ionice sînt aditive, se va calcula valoarea ipotetică a lui k_{sol} la care trebuie să ne aşteptăm pentru: 1) o soluţie care este 0,01 M în $H^+(aq)$ şi 0,01 M în $C_2H_3O_2^-(aq)$; 2) o soluţie care este 0,01 M în $NH_4^+(aq)$ şi 0,01 în $OH^-(aq)$.

---

2. Să se determine exact conductanţa fie a soluţiilor de CH_3COOH fie de NH_3 avînd concentraţiile specificate în tabelul 21-1.

---

a. Admiţînd că în aceste cazuri substanţa dizolvată este disociată incomplet, să se scrie ecuaţia de echilibru pentru reacţia de disociere.

b. Pentru substanţa dizolvată examinată, se va trasa un grafic pe aceeaşi reprezentare grafică folosită pentru 1 (c): k_{sol} funcţie de C_{sol} şi k_{sol}/C_{sol} ca o funcţie a C_{sol}.

Se va compara comportarea lui NaCl dizolvat, cu această a doua substanţă dizolvată. Discuţii.

Scanned with OKEN Scanner

c. Se vor utiliza conductanţele ipotetice calculate pentru concentraţiile cunoscute ale perechilor de ioni din 1 (d) pentru a se determina concentraţia reală a perechilor de ioni la fiecare din concentraţiile molare examinate.

Pentru fiecare concentraţie molară, să se determine expresia corespunzătoare a lui K_a sau K_b:

$$K_a = \frac{[H^+(aq)]\,[CH_3CO_2^-(aq)]}{[CH_3COOH(aq)]}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+(aq)]\,[OH^-(aq)]}{[NH_3(aq)]}$$

---

3. Sărurile $Mg(OH)_2$ şi $PbCl_2$ sînt relativ insolubile dar sînt complet disociate în soluţie. Solubilităţile apropiate din soluţia apoasă la 20°C sînt pentru $Mg(OH)_2$ 0,001 g/l, pentru $PbCl_2$ 10 g/l.

Să se determine exact solubilitatea *uneia* din aceste săruri, utilizînd măsurători adecvate ale conductivităţii.

Se va prepara soluţia saturată a sării, agitînd un exces al substanţei dizolvate cu apă distilată într-un balon Erlenmeyer, închis cu dop de cauciuc. Se filtrează excesul de substanţă, utilizînd o pîlnie uscată şi hîrtie de filtru Whatman Nr. 1; se colectează filtratul într-un balon uscat.

Să se determine conductanţa unei soluţii saturate şi a altor asemenea soluţii, necesare pentru a li se calcula solubilitatea. Se dau următoarele soluţii suplimentare: $Mg(NO_3)_2$ 0,010 M; NaCl 0,010 M, $NaNO_3$ 0,010 M, NaOH 0,010 şi $Pb(NO_3)_2$ 0,010 M.

Scanned with OKEN Scanner

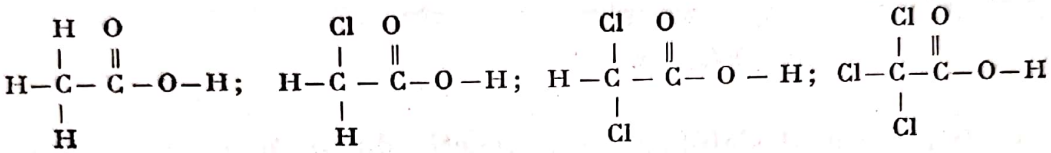
TEMODINAMICA

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 22

IONIZAREA ACIZILOR ACETIC ŞI CLORACETIC

Următoarea serie de substanţe dizolvate înrudite structural este:



şi se pot reprezenta printr-o formulă generală $HXCl_n$; $n = 0, 1, 2, 3$. Aceste substanţe dizolvate se comportă ca acizi în soluţiile apoase diluate şi se ionizează conform reacţiei:

$$HXCl_n\ (aq) \rightleftharpoons H^+\ (aq) + XCl_n\ (aq)$$

În fiecare caz se ionizează protonul ataşat de oxigenul grupei acide carboxilice; hidrogenii rămaşi, dacă există, sînt legaţi direct de carbon şi nu se ionizează în soluţie apoasă. Nomenclatura soluţiilor acide are la bază acidul acetic; cele patru substanţe dizolvate dau soluţii de acid acetic şi de mono, di şi tricloracetic. Structurile diferite rezultă din cele patru substanţe dizolvate care au tării diferite ca acizi în soluţia apoasă diluată.

Scopul acestei experienţe este să se evalueze constanta de aciditate pentru fiecare membru:

$$K_a = \frac{[H^+(aq)]\,[XCl_n^-(aq)]}{[HXCl_n(aq)]}$$

Într-o altă experienţă viitoare se vor determina de asemenea şi căldurile de neutralizare ale acestor acizi.

Curbele de titrare *p*H pentru neutralizarea unui acid cu o bază în soluţie apoasă diluată sînt arătate în fig. 22-1.

Cele două cazuri ilustrate sînt fundamental diferite. În cazul titrării unui acid tare cu o bază tare, reacţia între acidul şi baza adăugată se poate considera completă:

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O$$

*p*H-ul la echivalenţă este 7,0 corespunzător *p*H-ului apei pure.

Scanned with OKEN Scanner

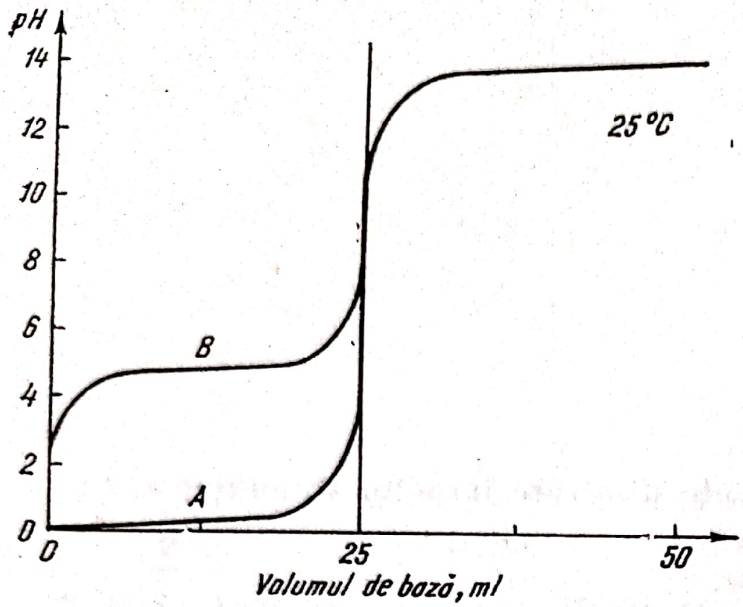


Fig. 22-1. Curbe de titrare: *A* – titrarea a 25 ml de soluție HCl 1 M cu o soluție NaOH 1M; *B* – titrarea a 25 ml soluție de HA 1M cu o soluție de NaOH 1M (K_a pentru HA = $10^{-4,5}$).

În titrarea acid slab-bază tare, reacția dintre acidul și baza adăugată se poate considera ca incompletă,

$$HA\,(aq) + OH^-\,(aq) \rightleftharpoons H_2O + A^-\,(aq)$$

astfel încît concentrația ionilor OH^- și *p*H-ul sînt întotdeauna mai mari în punctele corespunzătoare din titrare, deși în prezența excesului de bază diferența devine neglijabilă.

În această experiență se vor determina curbele de titrare pentru fiecare din cei patru acizi. Teoretic, constanta de aciditate pentru acid poate fi determinată din *p*H cu orice punct de pe curba de titrare; este o problemă care constă în determinarea unor concentrații în echilibru simultan pentru fiecare ion de H^+, XCl_n^- și $HXCl_n$ și de rezolvarea expresiei lui K_a.

În orice punct al titrării sînt valabile următoarele trei relații:

1. $[H^+(aq)]$ din măsurarea valorii *p*H-ului
2. Expresia echilibrului de masă:

$$[HXCl_n(aq)] + [XCl_n^-(aq)] = C_{sol} = \frac{\text{total acid luat (mol)}}{\text{total volum de soluție (l)}}$$

În această relație C_{sol} este concentrația stoechiometrică a acidului dizolvat în orice punct din titrare. Acidul dizolvat este prezent în soluție în numai două forme, neionizată $HXCl_n$ și ionizată XCl_n^-. Titrarea schimbă o formă în cealaltă, dar nu schimbă numărul total de moli prezent în soluție.

Numărul total de moli al acidului dizolvat prezent se cunoaște din concentrația inițială a acidului și din volumul inițial luat.

3. Expresia de electroneutralitate este:

$$[Na^+(aq)]\,[H^+(aq)] = [OH^-(aq)] + [XCl_n^-(aq)]$$

Scanned with OKEN Scanner

Oricare soluţie de electrolit are o electroneutralitate generală atît timp cît ne referim la sarcină. Într-o enumerare completă a tuturor cationilor şi tuturor anionilor prezenţi în soluţie, sarcina totală a cationilor va echilibra exact sarcina anionilor. Rearanjînd, se obţine :

$$[XCl_n^-(aq)] = [H^+(aq)] - [OH^-(aq)] + [Na^+(aq)]$$

Fiecare din termenii membrului drept se poate determina astfel :
a). $[H^+(aq)]$ din măsurarea valorii *p*H-ului
b) $[OH^-(aq)]$ din relaţia de echilibru

$$[H^+(aq)]\,[OH^-(aq)] = K_{apă}$$

Concentraţia ionilor $(OH^-(aq)]$ va fi neglijabilă în raport cu concentraţia ionului $[H^+(aq)]$ într-o soluţie cu $pH < 6$.

c. Concentraţia ionului $[Na^+(aq)]$ din concentraţia şi volumul de NaOH adăugat şi volumul total al soluţiei în orice punct al titrării.

MODUL DE LUCRU

1. Se calibrează *p*H-metrul cu o soluţie tampon de *p*H cunoscut, în concordanţă cu instrucţiunile de lucru pentru *p*H-metru. Calibrarea va fi valabilă pentru toate experienţele din ziua respectivă (V. Anexa A-6).

2. Se prepară 100 ml soluţie de HCl 1,0 M prin diluţia adecvată a reactivului de pe masă.

3. Se prepară 150 ml soluţie NaOH 1,0 M şi se stochează într-o sticlă cu dop de cauciuc. Se va clăti o biuretă de 50 ml cu această soluţie ; apoi se va umple biureta.

4. Pentru titrări se va utiliza un pahar de 100 ml curat şi uscat prevăzut cu agitator mecanic. Pentru fiecare titrare, se va pipeta într-un pahar de 25 ml soluţie din acidul care trebuie titrat, dar nu se adaugă o cantitate suplimentară de apă. Se va aşeza paharul şi electrodul de referinţă în soluţie, cu atenţie, ca agitatorul să nu atingă vîrful fragil al electrodului de sticlă. Se agită cu viteză medie evitîndu-se stropirea. Baza pentru titrare se picură din biureta de 50 ml.

A. TITRAREA UNUI ACID TARE CU O BAZĂ TARE

Se titrează o parte alicotă de 25 ml dintr-o soluţie 1,0 M de HCl cu o soluţie 1,00 M de NaOH. La început se adaugă cîte 2 ml de soluţie de titrare. În apropierea punctului de echivalenţă viteza de variaţie a *p*H-ului va creşte ; se adaugă cîte 0,2 ml soluţie de titrare. Se continuă titrarea cu cîte 2 ml adăugîndu-se aproximativ 10 ml peste punctul de echivalenţă.

Să se construiască un grafic cu coordonatele *p*H-volum de soluţie bazică de titrare.

Scanned with OKEN Scanner

Din grafic să se determine volumul de soluţie de titrare necesară ca să se citească pe *p*H-metru valorile 0,50, 1,00, 1,50, 2,00, 2,50 şi volumul necesar pentru a atinge punctul de echivalenţă din titrare.

Pentru fiecare din aceste puncte de titrare, să se calculeze concentraţia ionilor H^+ din soluţie din : 1) citirile de pe *p*H-metru şi 2) volumul şi concentraţia soluţiei bazice de titrare necesară ca să se atingă fiecare din aceste puncte de titrare.

Se vor discuta eventualele neconcordanţe din concentraţia ionilor H^+ determinată prin aceste două metode.

B. TITRAREA UNUI ACID SLAB — BAZĂ TARE

Se titrează *unul* din acizii acetic, mono, -di, -sau tricloracetic.

Se titrează o parte alicotă de 25 ml dintr-o soluţie 1,0 M de acid slab cu o soluţie 1,00 M de NaOH. Se adaugă *primii* 2 ml de soluţie de titrare în porţiuni de cîte 0,2 ml; apoi se continuă titrarea ca în cazul acidului tare.

Se va reprezenta grafic *p*H-ul faţă de volumul de soluţie bazică de titrare adăugată. Se va determina după grafic volumul de soluţie de titrare şi *p*H-ul la 20, 40, 60, 80 şi 100% titrare. (Titrarea 100% corespunde punctului de echivalenţă.)

Din datele fiecăruia din aceste puncte de titrare, să se calculeze valoarea lui K_a pentru acidul slab.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 23

TERMOCHIMIE

Studiul căldurii degajate sau consumate în timpul unei reacţii chimice, termochimia, a luat naştere dintr-un studiu mai cuprinzător al *schimbărilor de energie*, termodinamica. S-a găsit experimental că energia totală a unui sistem şi a mediului său înconjurător rămîn constante chiar dacă energia se schimbă din una în alta. Această lege a conservării energiei este în general cunoscută ca *prima lege a termodinamicii*.

Să considerăm un *sistem oarecare*. Energia totală E a acestui sistem este suma diferitelor tipuri de energie pe care o posedă sistemul; adică, energia cinetică datorită mişcării întregului sistem, energia datorită poziţiei întregului sistem şi energia internă asociată cu forţele de legătură şi forţele intermoleculare dintre particulele care alcătuiesc sistemul ca şi energiile asociate cu mişcarea şi poziţia acestor particule. Dacă energia totală a sistemului suferă o modificare (creşte sau se micşorează) are loc o modificare (descreştere respectiv o creştere) a energiei în mediul înconjurător.

În mod obişnuit energia unui sistem se poate transfera de la sistem în mediul înconjurător pe două căi. O cale este prin schimb de căldură, cealaltă prin lucru mecanic. Schimbul de căldură are loc din cauza diferenţei de temperatură între sistem şi mediul său înconjurător, căldura trecînd de la zona cu temperatură mai înaltă spre zona cu temperatură mai joasă. De obicei se defineşte prin H *conţinutul de căldură* sau *entalpia* sistemului şi prin ΔH *variaţia entalpiei* sau cantitatea de căldură absorbită de sistem la o *presiune constantă*. Pe de altă parte, q este căldura absorbită de sistem şi se poate determina prin măsurarea directă a variaţiei temperaturii şi capacitatea de căldură a sistemului. Urmează logic că o creştere a entalpiei (conţinutului de căldură) sistemului trebuie să rezulte dintr-un transfer de căldură din mediul înconjurător. Un astfel de schimb de căldură se numeşte *endotermic* (ΔH este pozitiv, q este pozitiv). Procesul invers este *exotermic* (ΔH este negativ, q este negativ). Astfel:

$$\Delta H = H_{final} - H_{initial}$$

O cale pentru ca un sistem să execute un lucru mecanic este prin expansiune faţă de un mediu care se opune. Să presupunem că volumul unui sistem creşte ΔV opunîndu-se unei presuni înconjurătoare P; lucrul efectuat de sistem este $P\Delta V$ (forţa acţionînd pe o distanţă) şi energia mediului înconjurător creşte cu cantitatea de lucru care s-a executat în el. Invers, lucrul poate acţiona asupra sistemului dacă volumul este forţat să scadă.

Scanned with OKEN Scanner

Matematic, variațiile de energie se pot exprima astfel :

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

(creșterea în sistemul de energie este egală cu creșterea din sistemul entalpiei minus lucrul mecanic efectuat de sistem).

Într-un sistem lichid, au loc variații de volum foarte mici în condiții normale și de aceea termenul reprezentînd lucrul mecanic este neglijabil ($P\Delta V = 0$). Astfel, căldura absorbită sau degajată de sistem este egală numai cu creșterea (sau dscreșterea) energiei interne :

$$\Delta E = \Delta H$$

Studiile termodinamice în aceste condiții speciale se numesc *studii termochimice.*

Diferitele tipuri de variație a entalpiei sau a căldurii se pot măsura. Aici sînt cuprinse doar căldurile de formare, de descompunere, de combustie, de neutralizare și de ionizare ; toate sînt exprimate în literatură pe mol de substanță de reacție sau de produs luat în considerație.

Entalpia standard de formare se definește ca fiind variația entalpiei cînd un mol de compus este alcătuit din elementele sale. Deoarece variațiile de căldură ale oricărei reacții depind în mare măsură de stările substanțelor de reacție și ale produselor, se consideră că elementele sînt în „stările lor standard" ; aceasta este forma cea mai stabilă la temperatura respectivă. Pentru elementele solide sau lichide, presiunea se consideră a fi 1 atm, însă pentru elementele gazoase, starea standard se consideră presiunea joasă, starea gazelor perfecte. Notația $\Delta H°$, indică că variația entalpiei se referă la starea standard.

În completarea specificațiilor la starea standard a elementelor, s-a convenit să se specifice stările standard în același mod și pentru alte substanțe. Pentru a se evita confuziile, stările se indică de obicei prin (s), (l), (g) și (aq) pentru solid, lichid, gaz și soluție în apă. În soluție, starea standard a substanței dizolvate este ca și pentru gaze, concentrația joasă, starea de soluție perfectă. Pentru formarea lui CO_2 :

$$C\,(s) + O_2\,(g) \longrightarrow CO_2\,(g) + 94{,}0 \text{ kcal la } 25°C$$

și entalpia standard de formare a $CO_2(g)$ la 298°K este trecută în tabele ca $\Delta H°_{298} = -94{,}0$ kcal.

Variațiile în entalpie depind numai de stările inițiale și finale, nu de fazele reacției. Astfel, căldura necesară pentru descompunerea unui compus în elementele sale este egală cu căldura dezvoltată atunci cînd compusul s-a format din elementele sale. O consecință a acestor proprietăți este că ecuațiile termochimice se pot aduna sau scădea (legea lui Hess). De exemplu, procedînd conform indicațiilor, variațiile entalpiei pentru următoarele reacții sînt :

$$C(s) + O_2\,(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H°_{298} = -94{,}0 \text{ kcal} \qquad (1)$$

$$H_2\,(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H°_{298} = -68{,}3 \text{ kcal} \qquad (2)$$

$$CH_4\,(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O\,(l) \qquad \Delta H°_{298} = -212{,}8 \text{ kcal} \qquad (3)$$

Scanned with OKEN Scanner

Adunînd (1) + 2 × (2) — (3)

$$C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g) \qquad \Delta H^0_{298} = -17{,}8 \text{ kcal.}$$

Deci, cunoscînd entalpiile de formare ale CO_2 şi H_2O şi entalpia de combustie a CH_4, se poate calcula entalpia de formare a CH_4.

MODUL DE LUCRU

Aparatul folosit pentru măsurarea căldurii dezvoltate sau absorbite în timpul unei reacţii chimice se numeşte calorimetru. Ceea ce se impune în primul rînd unui calorimetru este să fie foarte bine izolat termic de mediul înconjurător. Unul dintre cei mai buni izolatori (fig. 23-1) este sticla de termos şi serveşte drept vas de reacţie. Partea superioară a vasului este închisă şi izolată cu un dop cu trei guri în care se potrivesc oblic o plînie pentru pulberi cu deschidere mare, un termometru divizat în zecimi de grad şi un agitator de alamă (se utilizează o bandă mică de cauciuc pentru a împiedica alunecarea termometrului prin dop). În această experienţă toate temperaturile trebuie înregistrate pînă la o precizie de 0,02°C. Se utilizează un dop mic cu care să se închidă deschiderea pîlniei.

1. *Capacitatea calorică a calorimetrului.* Într-un pahar de 400 ml se introduc circa 300 ml apă şi se răceşte pînă la 12 sau 13°C aşezînd paharul într-o baie cu gheaţă pisată. Cu un cilindru gradat curat, de 250 ml, se măsoară exact 200 ml din această apă răcită şi se pune în vasul calorimetrului curat şi uscat.

Se clăteşte cilindrul gradat cu apă la temperatura camerei şi apoi se măsoară exact 200 ml de apă la temperatura camerei. Se notează temperatura apei din cilindrul gradat; nu se va începe lucrul pînă cînd această temperatură nu este constantă şi egală cu temperatura camerei.

Se asamblează calorimetrul şi se agită apa răcită pînă cînd temperatura este stabilă; apoi se înregistrează temperatura. Se toarnă prin pîlnie cît se poate de repede cei 200 ml de apă aflaţi la temperatura camerei sub continuă agitare. Se înregistrează timpul exact (timpul zero). Se continuă agitarea, se înregistrează temperatura conţinutului calorimetrului la intervale de 15 s pînă se scurg 5 min.

Se trasează un grafic de temperatură în funcţie de timp şi se extrapolează timpul zero. Temperatura la timpul zero se poate considera drept temperatura care ar rezulta din amestec *dacă* calorimetrul ar ajunge la echilibru termic imediat şi *dacă* calorimetrul ar fi izolat perfect.

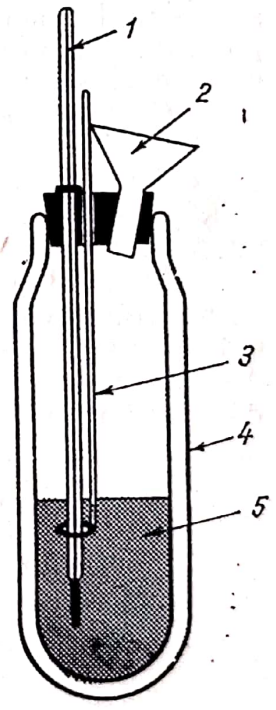


Fig. 23-1. Calorimetru:
1 — termometru; *2* — plînie pentru pulberi; *3* — agitator; *4* — vas termos; *5* — soluţie.

Scanned with OKEN Scanner

Se va calcula capacitatea calorică a calorimetrului, în cal/°C admiţînd că :

$$\left[\begin{array}{c}\text{Pierderea de căldură}\\ \text{a celor 200 ml apă la}\\ \text{temperatura camerei}\end{array}\right] = \left[\begin{array}{c}\text{Căldura cîştigată}\\ \text{de cei 200 ml apă}\\ \text{răcită}\end{array}\right] + \left[\begin{array}{c}\text{Căldura cîştigată}\\ \text{de calorimetru}\end{array}\right]$$

Se admite că capacitatea calorică a apei este de 1,00 cal/ml.

2. *Căldura de neutralizare.* Se vor determina căldurile de neutralizare a cîtorva perechi de acizi-baze. Acizii vor fi acidul clorhidric şi unul din acizii : acetic, mono-, di-, sau tricloracetic, cum s-a mai indicat. Baza, pentru fiecare caz, va fi o soluţie apoasă de hidroxid de sodiu. Concentraţia fiecărei soluţii de reacţie va fi aproximativ 1 M, însă pentru scopul acestei experienţe, soluţia de NaOH va fi *ceva mai puţin* concentrată decît oricare din soluţiile acide. (*De ce?*). Concentraţia exactă a soluţiei de NaOH va fi indicată.

Cu un cilindru gradat, curat şi uscat se măsoară exact 200 ml din soluţia de NaOH 1 M şi se trece cît mai complet posibil în vasul calorimetrului curat şi uscat. Se clăteşte cilindrul gradat şi apoi se măsoară exact 200 ml din acidul potrivit. Se înregistrează temperatura acidului cînd se găseşte în cilindrul gradat, dar nu se începe determinarea pînă cînd temperatura soluţiei acide nu este constantă şi egală cu temperatura camerei.

Se spală de pe termometru orice urmă de soluţie de acid, se usucă şi se montează în calorimetru. Se notează temperatura soluţiei de bază din calorimetru. Cînd temperatura soluţiei din calorimetru este constantă, se adaugă prin pîlnie soluţia de acid, cît mai repede şi cît mai complet posibil (timpul zero). Se închide gura pîlniei şi se agită continuu. Se înregistrează temperatura conţinutului din calorimetru la intervale de 15 s pînă se scurg 5 min. Se trasează un grafic al temperaturii soluţiei în funcţie de timpul scurs şi se extrapolează temperatura timpului zero.

Care este semnificaţia temperaturii timpului zero?

În fiecare caz, cînd reacţia este completă, se verifică *p*H-ul soluţiei din calorimetru, cu hîrtie indicatoare de *p*H. Soluţia trebuie să fie slab acidă, ceea ce indică că acidul a fost în exces şi cantitatea cunoscută de bază a fost complet neutralizată.

În cazul acizilor slabi, se diluează 50 ml de soluţie acidă, proaspătă, cu un volum egal de apă distilată, se măsoară *p*H-ul soluţiei rezultate de 0,5 M HA, la temperatura camerei, cu un *p*H-metru etalonat adecvat. Această valoare a *p*H-ului se va utiliza pentru determinarea gradului de disociere a HA.

Din volumele soluţiilor de acid şi bază, din temperaturile iniţiale şi din timpul zero, precum şi din capacitatea calorică a calorimetrului să se calculeze căldura degajată Q prin reacţia de neutralizare :

$$Q = \text{căldura primită din}\left[\left(\begin{array}{c}\text{(200 ml}\\ \text{soluţie}\\ \text{acidă)}\end{array}\right) + \left(\begin{array}{c}\text{200 ml}\\ \text{soluţie}\\ \text{de bază}\end{array}\right) + \text{(calorimetru)}\right]$$

Scanned with OKEN Scanner

Se admite că suma capacităţilor calorice ale soluţiilor de acid şi de bază reprezintă 1,00 cal/ml.

Să se calculeze numărul de moli de bază neutralizată x din volumul şi concentraţia soluţiei de NaOH utilizată.

A. NEUTRALIZAREA ACID TARE—BAZĂ TARE

În neutralizarea soluţiei de NaOH cu soluţie de HCl, ambele substanţe dizolvate sînt complet disociate:

$$NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+ (aq) + OH^- (aq)$$

$$HCl \xrightarrow{H_2O} H^+ (aq) + Cl^- (aq)$$

şi reacţia de neutralizare se exprimă simplu prin:

$$H^+ (aq) + OH^- (aq) \rightarrow H_2O$$

Să se calculeze entalpia de neutralizare a unui acid tare în kcal/mol, Q/x.

Care este valoarea admisă în literatură pentru variaţia entalpiei în cazul acestei reacţii?

Care este rezultatul comparaţiei între valoarea obţinută experimental şi valoarea admisă în literatură? Se vor discuta diferenţele.

B. NEUTRALIZAREA ACID SLAB—BAZĂ SLABĂ

Într-o soluţie de acid slab, substanţa dizolvată este disociată parţial:

$$HA(aq) \rightleftharpoons H^+ (aq) + A^- (aq)$$

şi neutralizarea *totală* a x mol de OH^- se poate considera că constă din două părţi:

1. Neutralizarea ionilor H^+:

$$H^+ (aq) + OH^- (aq) \rightarrow H_2O$$

2. Neutralizarea lui HA:

$$HA (aq) + OH^- (aq) \rightarrow H_2O + A^- (aq)$$

Se admite că neutralizarea are loc după ce s-au amestecat soluţiile de acid şi bază, adică într-o soluţie 0,5 M de HA.

Din volumul soluţiei şi din pH-ul măsurat experimental al soluţiei 0,5 M de HA se va calcula numărul de moli de H^+ prezenţi la timpul zero în calorimetru y.

Scanned with OKEN Scanner

Din valoarea admisă în literatură pentru entalpia de neutralizare a unui acid tare să se calculeze căldura de neutralizare a y mol de H^+. Se va admite că y mol de H^+ sînt complet neutralizați.

Din cantitatea totală de căldură degajată prin neutralizare, se va calcula căldura degajată la neutralizare a $(x-y)$ mol de HA nedisociat :

$$Q_{HA} = Q_{total} - Q_{H^+}$$

Se va calcula entalpia de neutralizare a HA nedisociat, în kcal/mol, Q_{HA} $(x-y)$.

Neutralizarea lui HA nedisociat se consideră că constă din două etape, de ionizare și apoi neutralizare :

$$HA\ (aq) \rightarrow H^+\ (aq) + A^-\ (aq)$$

$$H^+\ (aq) + OH^-\ (aq) \rightarrow H_2O$$

Din entalpiile de neutralizare obținute experimental pentru un acid tare și pentru un acid slab, se va calcula entalpia de ionizare a acidului slab, aplicînd legea lui Hess.

BIBLIOGRAFIE

H. A. Neidig și R. T. Yingling. „Thermodynamics and Ionization of Acetic and Chloracetic Acids". *J. Chem.* Ed., **42**, 1965, p. 484.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 24

DETERMINAREA ENTROPIEI DE IONIZARE A ACIZILOR ACETIC ŞI CLORACETIC

Se pare că reacţiile chimice sînt dirijate de două forţe opuse. Una din aceste forţe, variaţia entalpiei a fost discutată în cadrul Experienţei 23. A doua forţă conducătoare este *variaţia entropiei*.

Entropia se poate explica considerînd un recipient împărţit în două compartimente de volum egal cu un robinet care închide gîtul de legătură al celor două compartimente (fig. 24-1). Cu robinetul închis, un compartiment se umple cu o cantitate de gaz A şi al doilea compartiment cu un număr egal de moli din gazul B. Dacă robinetul este deschis, cele două gaze se amestecă pînă cînd în fiecare compartiment se va găsi un număr egal de moli din fiecare gaz. Nu are loc nici un schimb de căldură şi nici un schimb de energie (temperatura este constantă). Forţa conducătoare care stă la baza acestui proces spontan are tendinţa spre o entropie mărită.

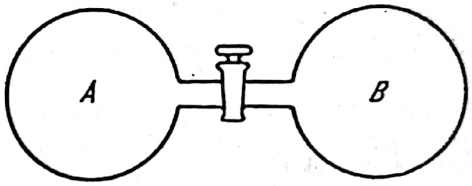


Fig. 24-1. Determinarea entropiei.

Entropia se poate defini ca o măsură a dezordinei. Un sistem tinde să-şi caute o poziţie de entropie mai mare sau de dezordine mai mare deoarece există o probabilitate mai mare pentru acel sistem să existe într-un aranjament dezordonat decît într-unul ordonat. Pentru cele două gaze, numărul de aranjamente posibile pentru molecule într-un sistem este foarte mare. Totuşi numai două din aceste posibilităţi sînt aranjate „ordonat"; adică toate moleculele lui A într-un compartiment şi toate moleculele din B în celălalt sau invers. Astfel este mai probabil că sistemul va exista într-un aranjament dezordonat. Entropia poate în acest caz să fie definită, drept improbabilitatea de a găsi particulele într-un aranjament ordonat.

Entropia se notează cu simbolul S. Variaţia entropiei de la entropia iniţială S_i, pînă la entropia finală S_f, este ΔS :

$$\Delta S = S_f - S_i$$

Variaţiile entropiei nu depind de etapele reacţiei, ci de stările iniţială şi finală a sistemului. Entropia depinde de temperatură; cu cît

temperatura este mai înaltă, cu atît entropia este mai mare. De obicei entropia se exprimă în unităţi de energie pe grade absolute.

Discutînd despre direcţia şi extinderea unei reacţii chimice, trebuie luate în consideraţie atît entalpia cît şi entropia.

Entalpia

Efectul diferitelor conţinuturi de entalpie a substanţelor care reacţionează şi a produselor rezultate este relativ uşor de apreciat. Să considerăm un sistem chimic de A, B cu C, D : toate componentele sînt prezente în stările lor *standard* pe unitatea de concentraţie. Cantitatea de componenţi nu are importanţă. În ce priveşte reacţia se pot prevedea două posibilităţi :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad (1)$$

sau

$$cC + dD \rightarrow aA + bB \qquad (2)$$

Dacă s-ar lua în consideraţie numai entalpia, s-ar putea face o alegere între reacţiile (1) şi (2) referindu-se la entalpiile standard din tabele. Reacţia aşteptată ar trebui să fie aceea care ar rezulta din descreşterea maximă a entalpiei sistemului.

Entalpia standard a sistemului este dată de relaţia :

$$\Delta H_s^0 = \sum \Delta H_p^0 - \sum \Delta H_r^0$$

Adică pentru :

$$(1)\ \Delta H_s^0 = (c\Delta H_C^0 + d\Delta H_D^0) - (a\Delta H_A^0 + b\Delta H_B^0,$$

$$(2)\ \Delta H_s^0 = (a\Delta H_A^0 + b\Delta H_B^0) - (c\Delta H_C^0 + d\Delta H_D^0)$$

şi alegerea dintre reacţiile (1) şi (2) se face pentru aceea pentru care ΔH^0 are o valoare negativă. *Cantitatea reală* a variaţiei entalpiei ar depinde de extinderea reacţiei.

Entropia

Dacă variaţia entalpiei ar fi unica consideraţie, atunci ar trebui să ne aşteptăm ca toate reacţiile spontane să fie exoterme şi să meargă pînă la reacţie completă. De fapt unele reacţii spontane sînt endoterme. De asemenea nici o reacţie într-un sistem închis nu merge pînă la reacţie completă, ci mai curînd pînă la poziţia de echilibru caracterizată prin expresia legii acţiunii maselor :

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

$$K_{ech} = \frac{(C_C^c)\ (C_D^d)}{(C_A^a)\ (C_B^b)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru sistemul A, B, cu C, D cu componenţii prezenţi în unitatea de concentraţie în *stările lor standard*, cu valorile pentru entropiile standard din tabele se poate calcula variaţia standard a entropiei :

$$\Delta S_s^0 = \Delta S_p^0 - \Delta S_r^0$$

Adică, pentru :

$$(1)\ \Delta S_s^0 = (cS_C^0 + dS_D^0) - (aS_A^0 + bS_B^0)$$

$$(2)\ \Delta S_s^0 = (aS_A^0 + bS_B^0) - (cS_C^0 + dS_D^0)$$

Va fi favorizată acea reacţie care dă creşterea cea mai mare a entropiei, adică aceea care dă o valoare pozitivă lui ΔS^0.

Energia liberă (Forţa conducătoare netă)

Efectele entalpiei şi entropiei trebuie combinate astfel încît să determine forţa conducătoare netă care stă la baza unei reacţii, forţă cunoscută sub denumirea de *energie liberă* şi dată de relaţia :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

în care ΔG^0 este energia liberă standard. Dintre reacţiile (1) sau (2) va decurge aceea care va avea valoarea negativă pentru ΔG^0.

Semnul lui ΔG^0 dă posibilitatea să se vadă direcţia reacţiei spontane cînd sînt prezente toate componentele A, B cu C, D, fiecare în starea sa standard. Mărimea lui ΔG^0 este o măsură exactă pentru cît este de depărtată de echilibru reacţia, cînd toţi componenţii sînt prezenţi în stările lor standard. Există o reacţie simplă între ΔG^0 şi constanta de echilibru a reacţiei :

$$\Delta G_s^0 = -RT \ln K_{ech}$$

Pentru cazul special cînd $\Delta G^0 = 0$, sistemul este în echilibru cînd fiecare din componente este prezentă în starea sa standard.

Valorile pentru energia liberă de formare a diferiţilor compuşi se găsesc în tabelele din literatură. Aceste tabele se pot utiliza pentru a prevedea precis direcţia reacţiei şi pentru a determina valoarea numerică a constantei de echilibru. Astfel, pentru reacţia :

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightarrow c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$$

în care A, B şi C, D sînt toate prezente în starea lor standard :

$$\Delta G_s^0 = \Sigma \Delta G_p^0 - \Sigma \Delta G_r^0$$

Dacă semnul lui ΔG^0 este negativ, reacţia va decurge de la stînga spre dreapta, dacă semnul lui ΔG^0 este pozitiv, nu va exista reacţie spontană în această direcţie ci mai curînd reacţia va decurge în sens invers. Dacă ΔG^0 este zero, sistemul este în echilibru, cu condiţia ca componenţii să fie prezenţi în starea lor standard.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă componenţii nu sînt prezenţi în stare standard, direcţia reacţiei poate fi dată de asemenea de relaţia :

$$\Delta G_s = \Delta G_r^0 + RT \ln Q_r$$

în care ΔG_r^0 este variaţia entropiei standard a reacţiei iar Q este un coeficient al concentraţiei de aceeaşi formă ca şi expresia legii acţiunii maselor, în care *concentraţiile reale de neechilibru* ale substanţelor care reacţionează sînt substituite.

La echilibru, nu există energie liberă :

$$\Delta G_s = 0$$

şi

$$\Delta G_s^0 = - RT \ln Q_{ech} = - RT \ln K_{ech}$$

Cînd sînt prezente concentraţii anumite, energia liberă asociată cu entalpia este contracarată de energia liberă asociată cu entropia, adică :

$$\Delta H_{ech} = T\Delta S_{ech}$$

MODUL DE LUCRU

1. Folosind valorile medii obţinute în cadrul experienţei 22 să se calculeze pentru fiecare din acizii : acetic, mono-, di-, şi tricloracetic, variaţia energiei libere standard pentru reacţia fiecăruia din aceşti acizi cu apa drept bază ($\Delta G^0 = - RT \ln K_a$).

2. Să se înscrie într-un tabel valorile medii obţinute în cadrul Experienţei 23 pentru entalpiile standard de ionizare ale acestor acizi, împreună cu variaţia energiei libere standard. Să se determine din variaţia entalpiei standard şi din variaţia energiei libere standard variaţia entropiei standard de ionizare a fiecăruia din acizi ($\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$).

3. Care din termenii, variaţia entalpiei standard sau variaţia entropiei standard, este cel mai important pentru determinarea tăriei relative din seria de acizi?

BIBLIOGRAFIE

C. R. Allen şi P. G. Wright. *J. Chem Ed.*, **41**, 1964, p. 251.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 25

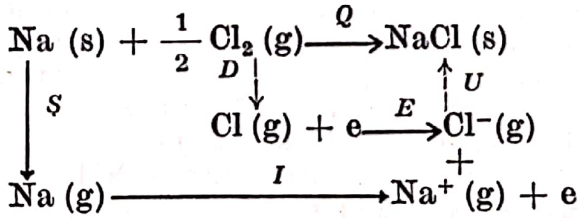
CICLUL BORN-HABER CĂLDURA DE IONIZARE A NH_4Cl

Ciclul Born-Haber, denumit astfel după cei doi savanţi care l-au iniţiat, reprezintă o aplicare a legii lui Hess, într-o altă variantă. Aceasta implică scrierea unui ciclu de ecuaţii termochimice. Adesea, variaţia entalpiei la una din faze nu se poate măsura, însă se poate determina prin diferenţă dacă variaţia entalpiei în toate celelalte faze este cunoscută. Acest lucru se poate realiza dacă variaţia netă a entalpiei, înconjurînd ciclul şi întorcîndu-se la punctul de plecare, este zero.

Ca exemplu, energia de reţea U a unui cristal ionic reprezintă exact energia procesului :

$$M^+(g) + X^-(g) \rightarrow MX(s)$$

Experienţa directă nu se poate realiza, dar energia reticulară se poate calcula dacă se fac anumite presupuneri despre natura forţelor de atracţie şi de repulsie din cristalul ionic. Energia de reţea calculată se poate verifica folosind ciclul Born-Haber ; de exemplu :



$$\Delta H_Q = \Delta H_S + \Delta H_D + \Delta H_I + \Delta H_E + \Delta H_U \qquad \Delta H^0_{298} \text{ kcal/mol}$$

în care :

ΔH_Q	este entalpia de formare a NaCl (s)	−98,23
ΔH_S	— entalpia de sublimare a Na (g)	25,98
ΔH_D	— entalpia de disociere a Cl_2 (g)	29,08
ΔH_I	— entalpia de ionizare a Na (g)	120,04
ΔH_E	— afinitatea electronică a Cl (g)	−87,9
ΔH_U	— energia reticulară a NaCl (s)	?

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece în acest caz valorile numerice pentru toate celelalte variaţii ale entalpiei sînt cunoscute exact, energia de reţea se poate determina imediat; ea este în concordanţă cu valoarea calculată. În alte cazuri acelaşi tip de ciclu se utilizează pentru a se determina afinităţile electronice ale atomilor, folosind în ciclu energiile de reţea calculate.

Să se cerceteze următorul ciclu Born-Haber:

$$\begin{array}{ccccc} NH_3\ (g) & + & HCl\ (g) & \rightarrow & NH_4Cl\ (s) \\ \downarrow H_2O & & \downarrow H_2O & & \downarrow H_2O \\ NH_3\ (aq,\ 1\,M) & + & HCl\ (aq,\ 1\,M) & \rightarrow & NH_4Cl\ (aq,\ 0{,}5\,M) \end{array}$$

Se dau următoarele entalpii de formare:

ΔH^0_{293}	NH_3 (g)	HCl (g)	NH_4Cl (s)
kcal/mol	—11,02	—22,06	—75,15

Să se determine experimental căldura de neutralizare a bazei slabe, NH_3, cu acidul tare HCl, şi căldura de dizolvare a NH_4Cl. Din entalpiile date şi din ciclul Born-Haber trebuie calculate şi suma entalpiilor de hidratare a NH_3 şi HCl.

MODUL DE LUCRU

A. CĂLDURA DE NEUTRALIZARE

Concentraţia fiecăreia dintre soluţiile reactante va fi aproximativ 1 M, dar în acest caz, soluţia de NH_3 trebuie să fie ceva mai puţin concentrată decît soluţia de HCl (*Dece?*)

Concentraţia exactă a HCl 1 M se indică; concentraţia exactă a soluţiei de NH_3 se poate determina prin titrare încrucişată.

Pentru etalonare, se ia o parte alicotă de 25 ml din soluţia de HCl etalon, se adaugă 25 ml apă şi 3 picături de indicator metiloranj, se titrează cu o soluţie de NH_3 dintr-o biuretă de 50 ml.

Se determină căldura de neutralizare a NH_3 cu HCl aşa cum s-a descris în cadrul Experienţei 23; se vor utiliza exact 200 ml soluţie de NH_3 în vasul calorimetrului şi se vor neutraliza cu 200 ml de soluţie de HCl.

Se va verifica *p*H-ul soluţiei finale cu hîrtie indicatoare de *p*H. Soluţia finală trebuie să fie slab acidă ceea ce arată că cantitatea cunoscută de bază a fost complet epuizată.

Să se calculeze numărul de moli de bază neutralizată şi să se exprime entalpia de neutralizare în kcal/mol. Se va admite că capacităţile calorice ale soluţiilor NH_3 şi HCl sînt 1,00 cal/ml.

Scanned with OKEN Scanner

B. CĂLDURA DE DIZOLVARE

Se curăţă şi se usucă calorimetrul; apoi se introduc în calorimetru 400 ml apă distilată. Într-un mojar cu pistol se mojarează 11 g NH_4Cl pură şi uscată, care apoi se trece într-o fiolă de cîntărire. Se cîntăresc exact fiola şi conţinutul. Se montează calorimetrul; pîlnia pentru pulbere trebuie să fie perfect uscată, pentru a introduce NH_4Cl. Se agită, se înregistrează temperatura apei după stabilizare cu o precizie de $\pm$ 0,02°C. Se adaugă NH_4Cl din fiola de cîntărire prin pîlnie în timp ce soluţia din calorimetru se agită puternic (timpul zero). Se închide gura pîlniei. Se continuă agitarea şi se înregistrează temperatura la fiecare 15 s pînă se scurg 5 min. Se recîntăreşte exact fiola de cîntărire goală şi se determină greutatea NH_4Cl, prin diferenţă.

Se va calcula entalpia soluţiei de NH_4Cl în kcal. Se admite capacitatea calorică a soluţiei de NH_4Cl de 1,00 cal/ml.

Aplicînd legea lui Hess şi ciclul Born-Haber, să se calculeze suma entalpiilor de hidratare a NH_3 şi HCl.

Scanned with OKEN Scanner

CINETICA

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 26

MECANISME DE REACŢIE

Această experienţă serveşte să ilustreze prin cercetare experimentală teoria mecanismului de reacţie şi modul în care reactanţii sînt transformaţi în produşi.

Pentru a găsi o teorie a mecanismului de reacţie, se obişnuieşte să se studieze viteza de reacţie şi să se determine dependenţa vitezei de concentraţia substanţelor care intră în reacţie. În acest sens se poate găsi numărul de molecule sau de ioni care iau parte la faza cea mai lentă sau *determinantă* de *viteză*.

Pentru o reacţie de forma :

$$A + B \rightarrow \text{produse}$$

prima fază este să se determine natura produselor şi stoechiometria reacţiei. Acest lucru rezultă din ecuaţia de echilibru :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

A doua fază este să se studieze viteza cu care are loc reacţia. Acest lucru se realizează urmărind concentraţia *unuia* din reactanţi sau produse în funcţie de timp. Alegerea este arbitrară şi este dictată de o convenienţă experimentală; pentru viteza de consum a fiecăruia din substanţele reactante şi viteza de formare a fiecăruia din produse există relaţia care rezultă din stoechiometria reacţiei :

$$-\frac{1}{a}\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c}\frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d}\frac{dC_D}{dt}$$

În general, expresia vitezei are următoarea formă :

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{\alpha} C_B^{\beta}$$

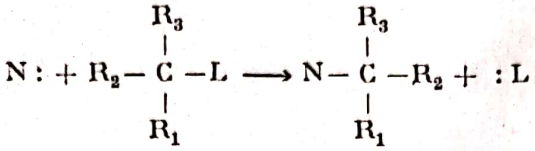
Exponenţii α şi β sînt în general numere întregi simple, iar constanta k, de proporţionalitate, este *constanta vitezei de reacţie*, a cărei valoare depinde de temperatură. Termenul *ordin* se foloseşte pentru a descrie reacţia. Ordinul în raport cu A este α, ordinul în raport cu B este β şi ordinul general al reacţiei este suma α plus β.

Ordinul unei reacţii se determină din dependenţa vitezei de reacţie de concentraţia substanţelor reactante. O dată ce s-a stabilit care este ordinul reacţiei şi valoarea constantei de viteză, se poate explica mecanismul acelei reacţii, observînd comportarea vitezei.

Scanned with OKEN Scanner

Mecanismul

Un tip de reacţie simplă care se poate urmări uşor este reacţia bazei Lewis, cu un compus care conţine o grupă L ce se poate deplasa prin ruperea unei legături C—L :

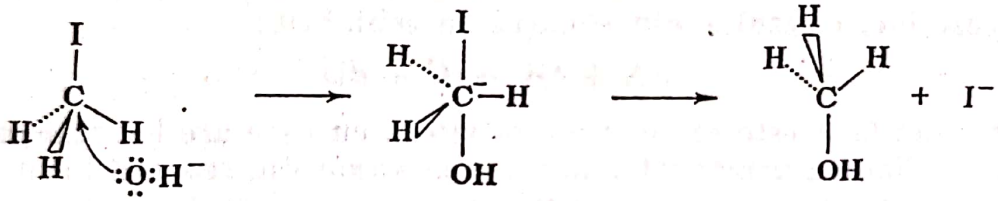


În acest caz reactivul se numeşte *nucleofil* şi se notează cu simbolul N. Grupele R_1, R_2, R_3 ataşate la atomul de carbon pot fi sau numai H sau un complex $-CH_3$ etc.

Un exemplu de acest fel de reacţie este reacţia iodurii de metil ($R_1 = R_2 = R_3 = H$; L = I) cu ionul hidroxid în soluţie apoasă :

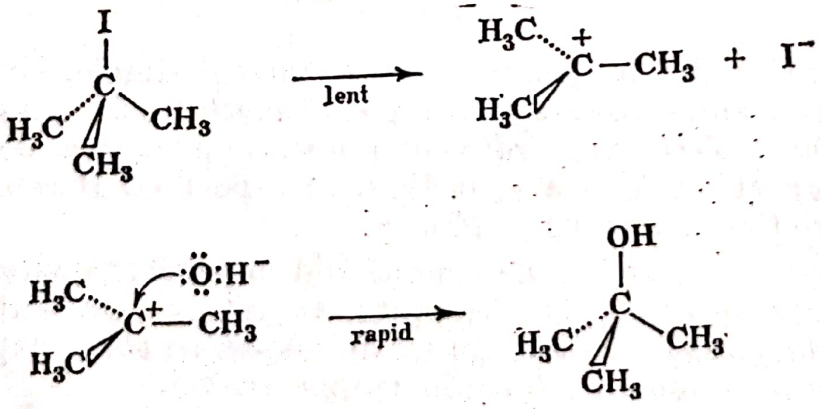
$$OH^-(aq) + CH_3I\,(aq) \rightarrow CH_3OH\,(aq) + I^-(aq)$$

În acest caz special, mecanismul cel mai simplu care s-a stabilit pentru a explica viteza observată a reacţiei presupune o ciocnire între molecula de CH_3I şi ionul OH^-. Se crede că ionul OH^- se ciocneşte cu molecula CH_3I în partea cea mai îndepărtată a atomului de I ; cînd lovitura are suficientă energie, se formează legăturile C—OH iar legătura C—I se rupe :



Acest tip general de mecanism se numeşte *substituţie nucleofilă de ordinul doi* SN2 pentru reacţia de substituţie, reactiv nucleofil, *bimolecular*. Termenul de bimolecular se utilizează deoarece treapta determinantă de viteză de reacţie implică ciocnirea celor două specii, molecula de CH_3I şi ionul OH^-, ca să formeze *starea de tranziţie*.

Un al doilea exemplu pentru acest tip special de reacţie pare să acţioneze după un mecanism diferit. În cazul iodurii de trimetil ($R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$; L = I), cele observate se explică prin următorul mecanism în două trepte :



Treapta cea mai lentă şi deci determinantă de viteză este ionizarea moleculei de $(CH_3)_3CI$; ionul $(CH_3)_3C^+$ o dată format reacţionează repede cu ionul OH^-.

Acest mecanism se numeşte *substituţie nucleofilă de ordinul unu* şi se notează SN1. Reacţia este *unimoleculară* pentru că viteza de formare a stării de tranziţie (treaptă lentă) depinde numai de concentraţia moleculelor de $(CH_3)_3CI$ (în acest caz).

În general, s-a găsit că o halogenură alchilică care are doi sau trei atomi de hidrogen legaţi la atomul de carbon la care este ataşat un atom de halogen reacţionează ca nucleofil, conform cu mecanismul SN2, în timp ce halogenura alchilică care are numai atomii de carbon ai altor grupe alchilice legate la atomul de carbon de care este legat halogenul, reacţionează după mecanismul SN1.

ÎNTREBĂRI

1. Care va fi forma vitezei pentru fiecare din cele două mecanisme menţionate SN1 şi SN2? Care va fi ordinul reacţiei ţinînd seama de fiecare din halogenurile alchilice şi ionul hidroxil?

2. Să se presupună o halogenură alchilică optic activă CR_3L ($R_1 \neq R_2 \neq R_3$) care reacţionează cu un reactiv nucleofil N. Să se prevadă pentru fiecare din mecanismele SN1 şi SN2 natura activităţii optice a produselor.

MODUL DE LUCRU

Scopul experienţei este să se determine atît ordinul cît şi constanta de viteză de reacţie:

$$CH_3I + OH^- \xrightarrow[\text{etanol}]{\text{soluţie apoasă}} CH_3OH + I^-$$

Deoarece viteza de reacţie depinde de temperatură, temperatura sistemului trebuie dirijată sistematic. Acest lucru se poate realiza folosind un pahar de 600 ml, pe jumătate plin cu apă.

Vasul de reacţie se suspendă într-o baie; temperatura băii se menţine constantă la o valoare foarte apropiată de temperatura camerei, prin adăugarea unor mici cantităţi de apă caldă sau rece, după caz.

Se prepară o soluţie alcoolică de hidroxid de potasiu amestecînd 25 ml apă distilată, 75 ml etanol şi 10 g granule de KOH într-un balon Erlenmeyer de 125 ml. Se va amesteca bine; apoi balonul se pune într-o baie de apă astfel încît soluţia să ia temperatura băii.

Se iau 500 ml soluţie etanol de HCl 0,10 M. Din această soluţie se vor lua toate cantităţile pentru titrările următoare.

Se etalonează o soluţie de hidroxid de potasiu alcoolică. Se introduce cu seringa o parte alicotă de exact 2,5 ml de soluţie bazică într-un Erlenmeyer de 250 ml care mai conţine 50 ml apă distilată. Se adaugă două

Scanned with OKEN Scanner

picături fenolftaleină şi se titrează cu o soluţie etalon de acid clorhidric 0,10 M folosind o biuretă de 50 ml.

Pentru reacţie, se pregăteşte un Erlenmeyer curat şi uscat de 50 ml şi se închide cu un dop de cauciuc acoperit cu Saran. Se cîntăreşte balonul închis cu o precizie de 0,1 g. Cu seringa, se trec în Erlenmeyer 2,0 ml de CH_3I. Se închide imediat cu dopul şi se recîntăreşte cu o precizie de 0,1 g.

NOTĂ

Iodura de metil este foarte volatilă şi foarte costisitoare. Imediat după utilizare, sticla de stocare se va închide cu dop.

Cu un cilindru gradat, curat, uscat, de 25 ml, se introduc exact 23 ml din soluţia de KOH alcoolic în balonul de reacţie, se închide balonul şi se amestecă prin agitare. Se notează timpul de amestecare (care pentru reacţie reprezintă timpul zero). Balonul de reacţie se suspendă într-o baie de apă. Se agită balonul de circa două ori cîte un minut, astfel încît conţinutul să se păstreze omogen şi temperatura uniformă.

Se va înregistra temperatura băii care se va menţine în limitele de $\pm$ 1°C. La intervale de timp adecvate pentru reacţie (adică la 5, 10, 15, 25, 40, 60, 80, 100 şi 120 min) se scot cu seringa exact 2,5 ml parte alicotă din „amestecul" de reacţie din balon şi se trec într-un Erlenmeyer de 125 ml care conţine 25 ml apă distilată de 0°C. Se va nota timpul cînd s-a făcut această operaţie. (*De ce se utilizează apa la temperatura gheţii?*) Cît se poate de repede se adaugă în balon două picături de indicator fenolftaleină şi se titrează cu acid clorhidric 0,1 M, folosind o biuretă de 50 ml.

Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Timpul, ore	Timpul de reacţie, t	Titrare cu HCl 0,1 M	$[OH^-]$ în amestecul de reacţie
—	0 min	— ml	— (b)
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—

Concentraţia ionilor de OH^- la fiecare timp de reacţie se poate calcula din volumul de acid clorhidric 0,1 M necesar să titreze partea alicotă de 2,5 ml din amestecul de reacţie. La calculul concentraţiei molare de ioni OH^- la timpul zero (b) se ţine seama că soluţia alcoolică de KOH s-a diluat de la 23 pînă la 25 ml, adăugîndu-se CH_3I.

Să se calculeze concentraţia molară de CH_3I la timpul zero (a) din greutatea CH_3I prezentă iniţial în amestecul de reacţie de 25 ml.

Din concentraţia ionilor OH^- la fiecare timp de reacţie se vor determina concentraţiile corespunzătoare ale CH_3OH şi CH_3I în amestecul de reacţie.

Scanned with OKEN Scanner

Calculele se vor înscrie într-un tabel, de forma :

Timpul de reacţie, t	$[OH^-]$ $(b - x_t)$	$\Delta\ [OH^-]$ x_t	$[CH_3OH]$ x_t	$[CH_3I]$ $(a - x_t)$
0 min	—— (b)	0	0	—
—	——	—	—	—
—	——	—	—	—

Reacţia stoechiometrică: $CH_3I + OH^- \rightarrow CH_3OH + I^-$

Concentraţiile iniţiale	a	b	—	—
Concentraţiile la timpul t	$a-x_t$	$b-x_t$	x_t	x_t

Se va estima ordinul reacţiei prin una din metode fie grafic, fie prin calcul.

1. *Metoda grafică.* Dacă concentraţia CH_3I în amestecul de reacţie se exprimă grafic în funcţie de timp, atunci viteza schimbării concentraţiei CH_3I este dată de înclinaţia curbei în acel moment (fig. 26-1).

Să se reprezinte grafic rezultatele obţinute şi trasînd tangentele să se determine înclinaţia curbei după un timp de reacţie de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 şi 120 min.

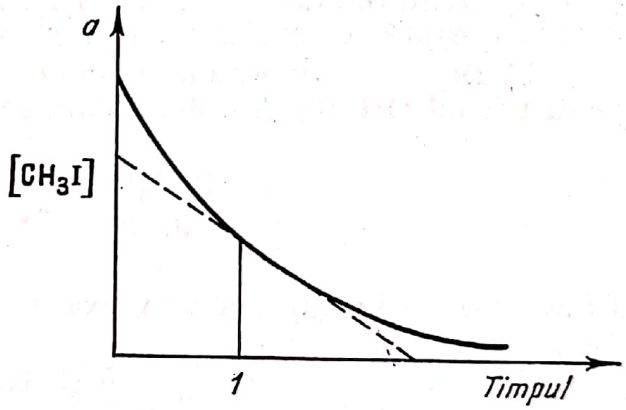


Fig. 26-1. Variaţia concentraţiei CH_3I cu timpul.

Dacă reacţia este de ordinul întîi, atunci :

$$-\frac{d\ [CH_3I]}{dt} = k_1\ [CH_3I]$$

şi graficul înclinării faţă de concentraţia $[CH_3I]$ corespunzătoare trebuie să dea o linie dreaptă (dacă reacţia este într-adevăr de ordinul întîi).

Dacă reacţia este de ordinul doi, atunci :

$$-\frac{d\ [CH_3I]}{dt} = k_2\ [CH_3I]\ [OH^-]$$

Scanned with OKEN Scanner

și graficul înclinării față de valoarea corespunzătoare a produsului $[CH_3I]$ $[OH^-]$ trebuie să dea o linie dreaptă (dacă reacția este într-adevăr o reacție de ordinul doi).

Se vor trasa cele două grafice. Numai unul trebuie să fie o linie dreaptă și astfel ordinul reacției este stabilit. Din înclinarea liniei drepte adecvate se determină valoarea numerică a constantei de viteză k.

---

2. *Metoda prin calcul*

a) Dacă reacția este de ordinul întîi, pentru CH_3I și de ordinul zero pentru (și independent de) ionul OH^-, atunci:

$$-\frac{d\,[CH_3I]}{dt} = k_1\,[CH_3I]$$

În acest caz, se poate arăta (Anexa A-7) că:

$$\lg_{10}\,[CH_3I]_t = \lg_{10}\,a - \frac{k_1}{2{,}303}\,t$$

și o reprezentare grafică a $\lg_{10}[CH_3I]$, în funcție de timp trebuie să dea o linie dreaptă, cu înclinația $(-k_1/2{,}303)$.

b) Dacă reacția este de ordinul întîi pentru CH_3I și de ordinul întîi pentru ionul OH^- (total ordinul doi), atunci:

$$-\frac{d\,[CH_3I]}{dt} = k_2\,[CH_3I]\,[OH^-]$$

În acest caz, se poate arăta (Anexa A-8) că:

$$\frac{1}{(a-b)}\lg_{10}\frac{b\,[CH_3I]_t}{a\,[OH^-]_t} = \frac{k_2}{2{,}303}\,t$$

în care a și b reprezintă concentrațiile CH_3I și respectiv OH^-.

Reprezentarea grafică a expresiei $\lg_{10}\ \{b[CH_3I]/a\,[OH^-]\}$ în funcție de timp va da o linie dreaptă avînd înclinația $k_2\,(a-b)/\,2{,}303$.

Se vor trasa grafice adecvate și se va determina dacă reacția este de ordinul întîi sau doi. Din înclinația aproximativă a curbei se va determina valoarea constantei de viteză k.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 27

ENERGIA DE ACTIVARE

Nu numai concentraţia substanţelor care reacţionează influenţează viteza de reacţie, ci viteza de reacţie mai este influenţată şi de temperatura şi de prezenţa unui catalizator.

Astfel, pentru reacţia :

$$aA + bB \rightarrow \text{produse}$$

$$\frac{1}{a}\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \frac{1}{b}\left(-\frac{dC_B}{dt}\right)$$

şi expresia vitezei are forma :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k\, C_A^{\alpha}\, C_B^{\beta}.$$

În timp ce ordinul reacţiei (α pentru A şi β pentru B) de obicei nu prezintă variaţii din cauza temperaturii, constanta de viteză k creşte cu temperatura. În majoritatea cazurilor, relaţia are forma următoare :

$$\ln k = X\left(\frac{1}{T}\right) + \ln Y \text{ sau } \quad k = Ye^{X/T}$$

în care T este temperatura, în °K, iar X şi Y — constante. Valorile constantelor se pot determina din reprezentarea grafică a lui $\ln k$ funcţie de $1/T$.

Conform legii lui Arrhenius, relaţia se poate enunţa în forma următoare :

$$\ln k = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \text{ sau } \quad k = Ae^{-E_a/RT}$$

în care :

E_a este *energia de activare* după Arrhenius şi este o constantă pentru o reacţie dată ;

R — constanta gazelor (RT are dimensiunea unei energii) ;

A — *factor preexponenţial* şi este aproape independent de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

Energia de activare este legată de ideea că există o barieră de energie care trebuie învinsă înainte să se producă produsele :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

Există o energie netă care se dezvoltă în *reacţia completă* din *a* mol din A şi *b* mol din B, şi de asemenea din *c* mol din C şi *d* mol din D.

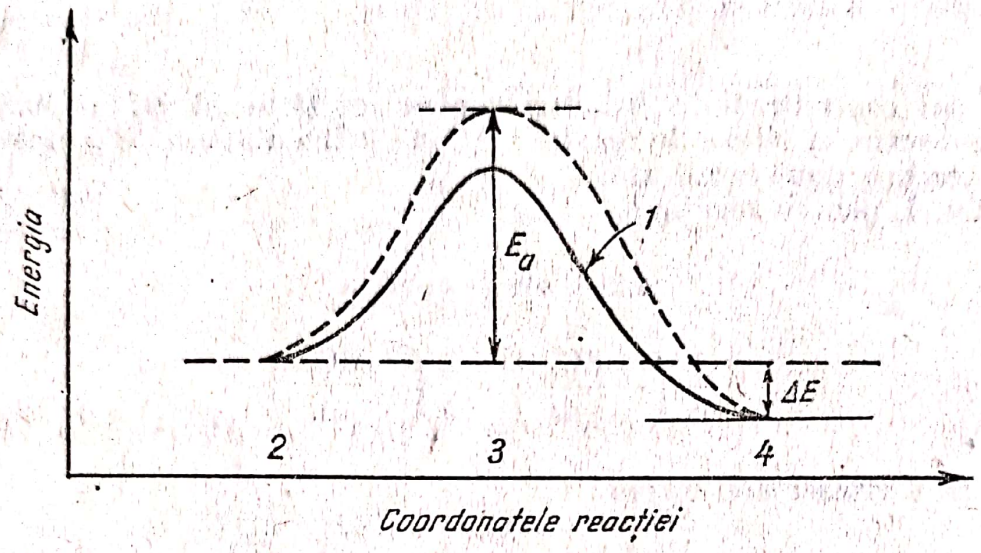
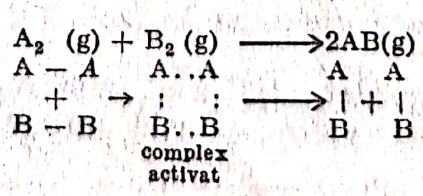


Fig. 27-1.

1 — reacţie catalizată ; *2* — reactanţi ; *3* — „Complex activat" ; *4* — produse.

Diferenţa ΔE reprezintă variaţia de energie netă în timpul desfăşurării reacţiei reactanţi-produse. Totuşi, în timpul desfăşurării reacţiei vor exista unele stări intermediare de *energie maximă* (fig 27-1). Produsele se formează prin descompunerea acestor stări intermediare, stări care se pot forma numai din substanţe care reacţionează cu o energie egală sau mai mare decît E_a. Deoarece există o distribuţie a energiilor printre substanţele reactante, care nu variază chiar dacă reacţia merge în continuare (cu condiţia ca temperatura să rămînă constantă), reacţia va continua cu o viteză care depinde numai de concentraţia substanţelor reactante. Rolul unui catalizator se poate ilustra de asemenea simplu. Catalizatorul determină micşorarea energiei de activare deoarece ia parte la formarea unui complex nou activat, de energie mai mică. O proporţie mai mare de substanţe reactante va avea atunci suficientă energie să formeze un complex activat. Catalizatorul nu se consumă, el fiind pus în libertate cînd complexul activat se descompune.

Natura complexului activat se poate arăta în cazul unei reacţii omogene în fază gazoasă provocată de o ciocnire violentă bimoleculară.



Complexul activat se formează prin ciocnirea moleculelor A_2 şi B_2 care determină legătura A...B. Complexul poate fi scindat, dînd molecule AB. Complexul are o energie mai mare decît oricare din reactanţii A_2 şi B_2 sau decît produsul 2AB. În acest model aparent simplu, termenii din ecuaţia lui Arrhenius au o semnificaţie specială :

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Termenul exponenţial ($e^{-E_a/RT}$) reprezintă fracţiunea de ciocniri între moleculele A_2 şi B_2 cu o energie egală sau mai mare decît E_a, în timp ce termenul preexponenţial A corespunde vitezei la care moleculele de gaz se ciocnesc din cauza propriei orientări, ca să rezulte un complex activat.

În această experienţă se va studia viteza de oxidare a ionului iodură de către ionul peroxidisulfat :

$$2I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) \qquad (1)$$

Reacţia este de ordinul întîi atît pentru $S_2O_8^{2-}$ cît şi pentru I^- astfel încît :

$$\frac{-d\,[S_2O_8^{2-}(aq)]}{dt} = k\,[S_2O_8^{2-}(aq)]\,[I^-(aq)]$$

Valoarea constantei de viteză k trebuie determinată în cadrul unei serii de temperaturi, folosind o metodă experimentală simplă.

Se vor prepara mai multe soluţii, care la timpul de reacţie zero vor conţine iniţial :

1. O concentraţie mare şi constantă a ionilor I^-. Concentraţia ionului iodură va fi aceeaşi în fiecare soluţie.
2. *Variind* concentraţiile ionului $S_2O_8^{2-}$.
3. O concentraţie mică, constantă de ioni $S_2O_3^{2-}$ şi drept indicator amidonul. Concentraţia ionului tiosulfat va fi aceeaşi în fiecare din soluţii.

Ionul $S_2O_8^{2-}$ va reacţiona cu ionul I^- cu o viteză care va depinde de concentraţia ionului $S_2O_8^{2-}$ şi de temperatură. Reacţia care interesează este relativ lentă :

$$2I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) \xrightarrow{\text{lent}} I_2(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$$

Se va forma I_2 în mod continuu pînă la epuizarea ionului $S_2O_8^{2-}$. Oricum, I_2 format va reacţiona cu ionul $S_2O_3^{2-}$. Această reacţie este relativ rapidă :

$$I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \xrightarrow{\text{rapid}} 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq) \qquad (2)$$

Rezultatul cert este că I_2 liber nu apare în sistem decît la epuizarea ionului $S_2O_3^{2-}$, cînd prima moleculă de I_2 liberă va reacţiona cu indicatorul (amidon), şi va da culoarea albastră de punct final.

Scanned with OKEN Scanner

Variațiile corespunzătoare ale concentrației constituenților soluției sînt :

Timpul de reacție	$[S_2O_8^{2-}(aq)]$	$[S_2O_3^{2-}(aq)]$	$[I^-(aq)]$
Amestecare (0)	a	b	c
Punctul final (t)	x	0	c

$$a > x$$

$$x = a - \frac{1}{2}b$$

În timpul luat pentru a atinge punctul final, concentrația ionului $S_2O_8^{2-}$ va descreşte de la valoarea sa inițială a pînă la o valoare oarecare x.

În timpul luat pentru a atinge punctul final, concentrația $S_2O_3^{2-}$ va descreşte de la valoarea sa inițială b la 0.

Concentrația ionului $S_2O_8^{2-}$ la punctul final poate fi calculată din reacțiile stoechiometrice (1) şi (2). Din reacția (1) *fiecare mol* de $S_2O_8^{2-}$ va reacționa dînd *un mol* de I_2. Din reacția (2) *fiecare mol* I_2 consumă *doi mol* $S_2O_3^{2-}$. Astfel, la punctul final, concentrația $S_2O_8^{2-}$ va descreşte la jumătatea concentrației inițiale a ionului $S_2O_3^{2-}$.

$$[S_2O_8^{2-}(aq)]_t = [S_2O_8^{2-}(aq)]_{t=0} - \frac{1}{2}[S_2O_3^{2-}(aq)]_{t=0}$$

sau

$$x = a - \frac{1}{2}b$$

Concentrația ionilor I^-, c, nu variază de la începutul reacției pînă la punctul său final. (*Dece?*).

Constanta de viteză se poate determina repede (Anexa A-7) în modul următor :

$$\frac{-\,d\,[S_2O_8^{2-}(aq)]}{dt} = k\,[S_2O_8^{2-}(aq)]\,[I^-(aq)]$$

$$\int_a^x \frac{-\,d\,[S_2O_8^{2-}(aq)]}{[S_2O_8^{2-}(aq)]} = [I^-(aq)]\int_0^t k\,dt$$

sau

$$-\lg_{10}\left(\frac{x}{a}\right) = c\left(\frac{k}{2{,}303}\right)t + C$$

cînd $t = 0$, $a = x$, astfel că $C = 0$.

Scanned with OKEN Scanner

Atunci, exprimînd pe x prin a şi b :

$$-\lg_{10}\left\{\frac{a-\left(\frac{1}{2}\right)b}{a}\right\}=c\left\{\frac{k}{2{,}303}\right\}t$$

astfel încît expresia se poate rezolva pentru k.

MODUL DE LUCRU

A. PREPARAREA SOLUŢIEI DE STOCARE

Se măsoară, cît se poate de exact, următoarele cantităţi de reactivi într-un pahar curat, uscat, de 250 ml :

100 ml soluţie KI 0,60 M 4 ml soluţie $Na_2S_2O_3$ 0,10 M 10 ml soluţie 1 % amidon ca indicator 86 ml apă distilată	total 200 ml

Pentru a măsura soluţia de KI şi apa se utilizează un cilindru gradat de 100 ml, iar pentru a măsura soluţia de $Na_2S_2O_3$ şi de amidon un cilindru gradat de 10 ml.

Se agită bine soluţia ca să se amestece şi se utilizează această soluţie de stocare pentru fiecare din experienţele următoare.

Care sînt concentraţiile soluţiei de KI şi de $Na_2S_2O_3$ în această soluţie de stocare?

Se clătesc şi se umplu două biurete de cîte 50 ml una cu soluţie de $(NH_4)_2S_2O_8$ 0,1 M şi cealaltă cu soluţie de $(NH_4)_2SO_4$ 0,1 M.

B. EFECTUL CONCENTRAŢIEI IONULUI PEROXIDISULFAT LA O TEMPERATURĂ FIXĂ

Pentru fiecare experienţă, se vor măsura cantităţile de reactiv[1]) date în tabelul 27-1. Soluţia KI—$Na_2S_2O_3$ — amidon trebuie măsurată într-un pahar gradat A curat şi uscat de 50 ml, folosind un cilindru gradat de 10 ml. Soluţiile de $(NH_4)_2S_2O_8$ şi $(NH_4)_2SO_4$ trebuie măsurate într-un Erlenmeyer de 50 ml curat şi uscat (B).

[1]) Soluţia de $(NH_4)_2SO_4$ se adaugă pentru a menţine volumul reacţiei şi de asemenea pentru a păstra constantă concentraţia ionilor în cursul seriei de experienţe. Viteza de reacţie variază întrucîtva cu concentraţia totală a ionilor sau cu tăria ionică.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 27-1

(A) KI-$Na_2S_2O_3$—Soluţie de amidon ml	(B) 0.10 *M* $(NH_4)_2S_2O_2$ soluţie, ml	0.10 *M* $(NH_4)_2SO_4$ soluţie ml
10	10,0	0
10	8,0	2,0
10	6,0	4,0
10	4,0	6,0
10	2.0	8,0

Pentru a realiza reacţia, se trece conţinutul din paharul *A* complet şi repede în paharul *B*, agitînd uşor ca să se amestece. Timpul de reacţie cu precizie de o secundă, din momentul amestecării la punctul final, este marcat de apariţia culorii albastre.

Se înregistrează temperatura soluţiei amestecate cu precizie de 0,02°C.

Să se calculeze şi să se înregistreze într-un tabel, pentru fiecare experienţă :

Temperatura de reacţie, °C

Timpul de reacţie, *t*	$[S_2O^{2-}]$ (aq)] iniţial *(a)*	$[S_2O_3^{2-}$(aq)] iniţial *(b)*	$[S_2O_8^{2-}$(aq)] final *(x)*	$[I^-$(aq)] *(c)*

Pentru fiecare experienţă se va determina valoarea pentru constanta *k* a vitezei de reacţie.

C. INFLUENŢA TEMPERATURII ASUPRA VITEZEI DE REACŢIE

Reacţia trebuie condusă la temperaturi apropiate de 0°, 10°C, de temperatura camerei 35 şi 45°C. Temperaturile reactanţilor trebuie stabilite, folosind în acest scop un pahar gradat de 600 ml plin cu apă, drept baie. Se poate adăuga gheaţă pentru a se stabili temperatura de 0°C şi apoi baia se poate încălzi cu un bec arzător ca să se stabilească temperaturile mai înalte. Nu se va încălzi baia în timpul determinărilor experimentale ale vitezei de reacţie, temperatura băii şi a amestecului de reacţie se va regla lin, cu excepţia temperaturii camerei, dar temperatura respectivă se poate determina pentru fiecare reacţie în parte.

Pentru fiecare experienţă, se vor măsura 10,0 ml de soluţie de amidon — KI — $Na_2S_2O_3$ într-o eprubetă de 20 ml (A) curată şi uscată şi 4,0 ml din soluţia $(NH_4)_2S_2O_8$ precum şi 6,0 ml soluţie $(NH_4)_2SO_4$ într-un Erlenmeyer de 50 ml (B) curat şi uscat.

Scanned with OKEN Scanner

Se fixează A şi B vertical în baia de apă, se agită baia bine timp de 10 min astfel încît A, B şi baia de apă să fie în echilibru termic.

Pentru realizarea reacţiei conţinutul din A trece complet şi cît de rapid posibil în B, agitînd uşor ca să se amestece. Timpul de reacţie, pînă la o aproximare de o secundă este considerat din momentul amestecării pînă în momentul apariţiei colorației albastre.

Vasul B se ţine suspendat în baia de apă tot timpul reacţiei şi se măsoară temperatura soluţiei în vas cu precizie de 0,02°C, la sfîrşitul reacţiei.

Se calculează şi se înregistrează datele pentru fiecare temperatură într-un tabel şi se determină valoarea constantei de viteză pentru fiecare temperatură.

Se va trasa un grafic cu rezultatele în forma lg k funcţie de $1/T$. Se va determina înclinaţia celei mai bune linii drepte care trece prin punctele experimentale şi din aceasta se va determina valoarea energiei de activare E_a a reacţiei.

D. INFLUENŢA CATALIZATORULUI ASUPRA VITEZEI DE REACŢIE

Se vor repeta experienţele pentru viteza de reacţie la 0,10°C şi la temperatura camerei, ca mai înainte, folosind cantităţile de reactivi menţionate la punctul C, însă se va adăuga o picătură de soluţie de $CuSO_4$ 0,1 M la soluţia $(NH_4)_2S_2O_8$ — $(NH_4)_2SO_4$ din vasul B. Se va amesteca bine înainte de a adăuga soluţia din A şi se va stabili timpul, ca mai înainte.

Rezultatele se vor nota pe un grafic lg k funcţie de $1/T$ pe aceeaşi diagramă care s-a folosit pentru reacţia necatalizată, determinîndu-se energia de activare pentru reacţia catalizată.

BIBLIOGRAFIE

P. C. Moews, Jr., R. H. Petrucci, *J. Chem. Ed.* **41**, 1964, p. 549.

Scanned with OKEN Scanner

OXIDO-REDUCERE

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 28

CELULE

Orice reacţie redox poate fi, formal, împărţită în două semireacţii, de exemplu :

$$2Ag^+(aq) + Cd \rightarrow 2Ag + Cd^{2+}(aq)$$

$$2\,(Ag^+(aq) + e \rightarrow Ag) \quad \text{(reducere)} \qquad (1)$$

$$Cd \rightarrow 2e + Cd^{2+}(aq) \quad \text{(oxidare)}$$

Aceste semireacţii sau cupluri sînt reversibile în natură şi se pot înscrie în tabele fie ca reduceri fie ca oxidări, de acord cu toleranţele relative ale semireacţiilor care să decurgă după cum sînt scrise. În tabelul 28-1 sînt prezentate unele reacţii înscrise ca reduceri cînd se citesc convenţional de la stînga spre dreapta. Reacţiile inverse corespund oxidărilor. Tendinţa acestor semireacţii de a avea loc depinde de concentraţia fiecărei substanţe din cuplu, şi nu atît de concentraţia fiecăreia dintre *substanţele reactante*, cît de concentraţia fiecărui *produs rezultat* din aceşti reactanţi.

Tabelul 28-1. Potenţialele standard de reducere (25°C)

$Cl_2(g)$ [1] $+ 2e \rightleftarrows 2Cl^-(aq)$	$E° = 1{,}36$ V
$Ag^+(aq) + e \rightleftarrows Ag$	$E° = 0{,}80$
$Fe^{3+}(aq) + e \rightleftarrows Fe^{2+}(aq)$	$E° = 0{,}77$
$Cu^{2+}(aq) + 2\,e \rightleftarrows Cu$	$E° = 0{,}34$
$2H^+(aq) + 2\,e \rightleftarrows H_2(g)$ [1]	$E° = 0$
$Pb^{2+}(aq) + 2\,e \rightleftarrows Pb$	$E° = -\,0{,}13$
$Cd^{2+}(aq) + 2\,e \rightleftarrows Cd$	$E° = -\,0{,}40$
$Fe^{2+}(aq) + 2\,e \rightleftarrows Fe$	$E° = -\,0{,}44$
$Zn^{2+}(aq) + 2\,e \rightleftarrows Zn$	$E° = -\,0{,}76$

[1]) Condiţiile standard pentru substanţele gazoase corespund unei soluţii saturate cu gaz la 1 atm.

Tendinţa relativă a acestor semireacţii ca să aibă loc în *condiţii standard* (concentraţia unităţii fiecărei substanţe angajate în reacţie) se poate exprima sub forma potenţialului $E°$ (zero este însemnarea pentru condiţii

Scanned with OKEN Scanner

standard). Potenţialele standard de reducere E^0_{red} pentru cuplurile din tabelul 28-1 sînt trecute în tabel; potenţialele standard de oxidare E^0_{ox} sînt egale ca mărime dar de semn contrar. Atributul acestor potenţiale este astfel că cu cît este potenţialul (E^0_{red} sau E^0_{ox}) mai pozitiv, cu atît este mai mare tendinţa cuplului de a avea loc în sensul direcţiei de scris;

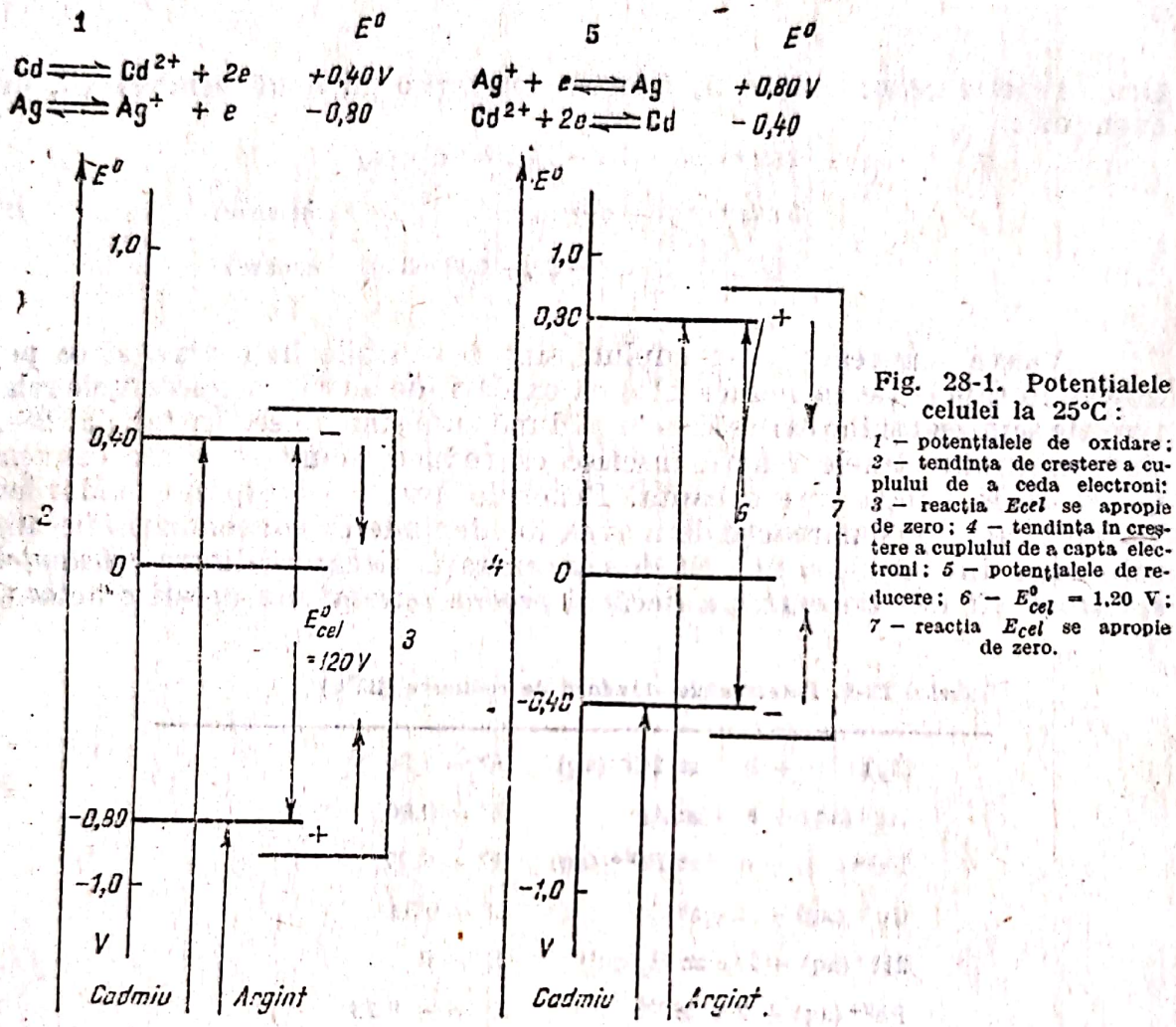


Fig. 28-1. Potenţialele celulei la 25°C:
1 — potenţialele de oxidare; *2* — tendinţa de creştere a cuplului de a ceda electroni; *3* — reacţia *Ecel* se apropie de zero; *4* — tendinţa în creştere a cuplului de a capta electroni; *5* — potenţialele de reducere; *6* — E^0_{cel} = 1,20 V; *7* — reacţia E_{cel} se apropie de zero.

urmează că cu cît este mai mare tendinţa cuplului de a se desfăşura în sensul în care se scrie, cu atît este mai mică tendinţa pentru sensul contrar şi invers.

Pentru a avea un punct de referinţă, atît potenţialul de reducere cît şi cel de oxidare se referă la cuplul hidrogen-ion de hidrogen, care a fost declarat potenţial standard de reducere *şi* potenţial standard de oxidare de zero volţi.

Potenţialele standard ale cuplului argint-cadmiu sînt comparate în fig. 28-1. Potenţialele de reducere arată că în condiţii standard, ionul argint se reduce mai repede decît ionul cadmiu; potenţialele de oxidare

arată că în *condiții standard*, ionul cadmiu se oxidează mai repede decît ionul argint.

Astfel în sistemul Ag^+(1 M), Ag metalic și Cd^{2+} (1 M), Cd metalic, în condiții standard reacțiile spontane sînt:

$$Ag^+(aq) + e \rightleftharpoons Ag \qquad E^\circ = +0{,}80\ V$$

$$Cd^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Cd \qquad E^\circ = -0{,}40\ V$$

$$Cd + 2Ag^+(aq) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2Ag$$

Celule electrochimice

Teoretic reacțiile redox se pot realiza într-o celulă electrochimică. Într-o astfel de celulă, cele două semireacții sînt separate fizic și transferul de electroni trebuie să aibă loc printr-un conductor extern.

Celula poate avea forme variate, însă reacția (1) se poate realiza într-o celulă de forma arătată în fig. 28-2. Diafragma poroasă separă cele două cupluri astfel încît soluțiile sînt în contact fără a se amesteca. Forța electromotoare dezvoltată în celulă E^0_{cel} este dată de diferența între potențialele standard ale celor două cupluri. Se va observa în fig. 28-2 că cuplul care are tendința maximă să cedeze electroni (sau tendința minimă să capteze electroni) îl va constitui electrodul negativ al celulei. Polaritatea și f.e.m. a celulei se măsoară ușor și aceste date servesc să se stabilească scara potențialelor standard.

Reacția celulei nu poate avea loc dacă cei doi electrozi nu sînt legați printr-un conductor. Dacă electrozii sînt legați, atunci transferul de elec-

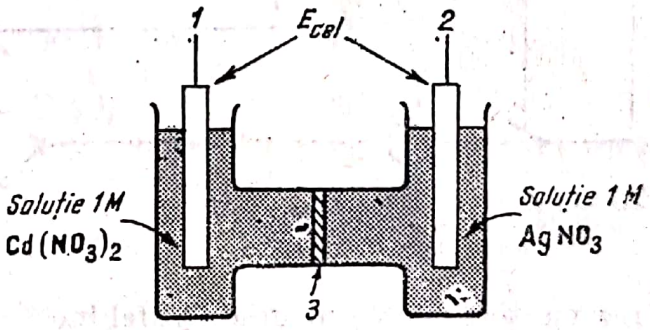


Fig. 28-2.
1 — electrod de cadmiu; *2* — electrod de argint; — *3* diafragmă poroasă.

troni are loc prin conductor și reacția se desfășoară. În exemplul de față reacția spontană va rezulta din oxidarea cadmiului și reducerea argintului Ag^+. Acest lucru va îndepărta sistemul de la starea inițială a condițiilor standard. Odată cu creșterea concentrației ionilor Cd^{2+} va crește și potențialul de reducere al cuplului cadmiu și odată cu descreșterea concentrației ionilor Ag^+ va descrește și potențialul de reducere al cuplului argint.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd potenţialul celor două cupluri se apropie unul de celălalt, potenţialul celulei descreşte. Celula se descarcă şi în cele din urmă potenţialul ei va atinge valoarea zero; în acest punct potenţialele celor două cupluri sînt egale.

ÎNTREBARE

Să se definească termenii *anod* şi *catod*.

Să se compare polaritatea anodului şi a catodului dintr-o celulă electrochimică cu polaritatea sursei conectate la anod şi catod într-o celulă electrochimică.

În termeni de potenţiale de reducere, care din cupluri formează electrodul negativ într-o celulă electrochimică?

Măsurarea f.e.m. a celulei

Un instrument potrivit pentru măsurarea f.e.m. este potenţiometrul cu compensaţie reprezentat schematic în fig. 28-3.

Sursa de curent pentru potenţiometru este o baterie sau o celulă uscată. Cu ajutorul punţii se poate stabili un voltaj variabil schimbînd poziţia unei rezistenţe calibrate.

Dacă celula care trebuie măsurată se conectează la capetele f.e.m. (cu polul pozitiv al sursei legat de capătul pozitiv al punţii) atunci aşeza-

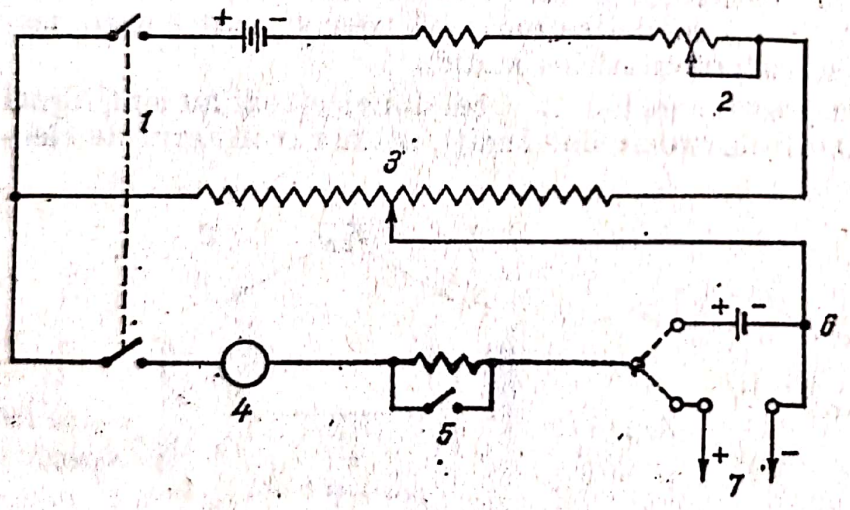


Fig. 28-3. Circuitul potenţiometrului:
1 — comutator; *2* — rezistenţă de ajustaj standard; *3* — punte de rezistenţă; *4* — galvanometru; *5* — comutator pentru citire directă; *6* — celulă standard; *7* — f.e.m. necunoscută.

rea punţii se poate modifica astfel încît voltajul pe care-l primeşte de la punte să compenseze exact voltajul celulei necunoscute. Această stare compensată va apare prin citirea unui curent de zero la galvanometru.

Pentru a stabili un voltaj la aşezarea rezistenţei pe punte, este necesar să se calibreze potenţiometrul în raport cu o celulă de f.e.m. cunoscută. În acest scop poate servi o celulă de mercur care dezvoltă 1,34 V.

Rezistenţa calibrată a punţii se stabileşte la o valoare numerică a celulei standard cu f.e.m. cunoscută. Celula se conectează în locul f.e.m.

Scanned with OKEN Scanner

necunoscute şi puntea se balansează prin citirea unui curent de zero la galvanometru, utilizîndu-se o rezistenţă etalon de ajustare. Puntea calibrată poate acum să fie citită direct.

Galvanometrul este un instrument sensibil de măsurare a curentului; *se poate arde foarte uşor*. De aceea, se montează în serie cu galvanometrul o rezistenţă limitatoare de curent. Întîi se echilibrează puntea cît se poate de precis cu această rezistenţă mare pusă în loc; apoi, pentru echilibrarea sensibilă, fină, se utilizează întrerupătorul de citire directă. Acesta ocoleşte rezistenţa limitatoare de curent astfel încît se poate utiliza galvanometrul spre a stabili o echilibrare de zero sensibilă.

MODUL DE LUCRU

A. PREGĂTIREA CELULEI

Celula constă dintr-un compartiment interior care conţine membrii unui cuplu, introduşi într-un alt compartiment exterior, care conţine membri celui de-al doilea cuplu. Drept punte între cele două compartimente serveşte un gel de agar în care s-a dizolvat KNO_3 (fig. 28-4).

Pentru a pregăti celula se scufundă capătul deschis al tubului interior mai mic în interiorul *lichidului cald*-gel de agar cu KNO_3. Se scoate tubul şi se lasă gelul să se răcească şi să se depună. Gelul are rolul de a forma o punte etanşă între cele două compartimente.

Se umplu cele două compartimente cu electroliţii indicaţi şi se introduc electrozii în compartimente. Electrozii trebuie să fie curaţi. Pentru curăţire eficace se imersează un electrod în acid azotic 6 M, urmat de o bună clătire cu apă de la robinet şi apoi cu apă distilată.

Electrozii sînt conectaţi la conductorii potenţiometrului (fig. 28-4) cu ajutorul unor cleme-agitator. Trebuie să ne asigurăm că toate conexiunile sînt curate şi uscate (*De ce?*).

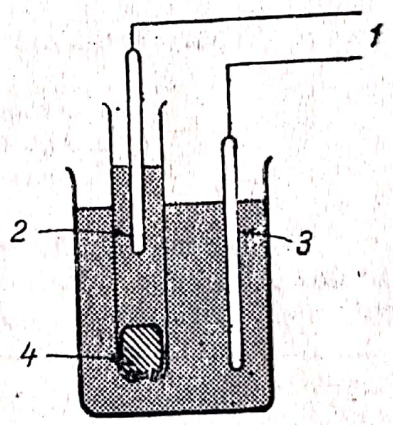


Fig. 28.4. Celula pentru măsurarea f.e.m.:
1 – potenţiometru; 2 – cuplul I, electrod-soluţie; 3 – cuplul 2, electrod-soluţie; 4 – dop de agar.

B. POTENŢIALE STANDARD

Se vor prepara următoarele celule:

1. Ag/sol $AgNO_3$ 1,00 M // sol $Cu(NO_3)_2$ 1,00 M/Cu
2. Ag/sol $AgNO_3$ 1,00 M// sol $Zn(NO_3)_2$ 1,00 M/Zn
3. Zn/sol $Zn(NO_3)_2$ 1,00 M// soluţii $\left\{\begin{array}{l} Fe(NO_3)_3\ 1{,}00\ M \\ Fe(NO_3)_2\ 1{,}00\ M \end{array}\right\}$ /Pt

În fiecare celulă se găsesc *două cupluri diferite* în *condiţii standard* (unităţi de concentraţii). Pentru fiecare celulă se va determina polaritatea ei şi mărimea lui E°_{cel}.

Scanned with OKEN Scanner

Din polaritatea observată, se va determina direcţia reacţiei spontane a celulei.

Se va scrie ecuaţia echilibrată a reacţiei spontane de celulă.

Admiţînd că valoarea potenţialului standard de reducere a cuplului argint este:

$$Ag^+ (aq) + e \rightleftharpoons Ag \quad E^\circ = +0{,}80 \text{ V}$$

să se traseze diagramele potenţialului de reducere, la fel ca în fig. 28-1, comparînd cele trei celule.

Se vor determina potenţialele standard de reducere pentru fiecare din cuplurile:

$$Cu^{2+} (aq) + 2e \rightleftharpoons Cu$$
$$Zn^{2+} (aq) + 2e \rightleftharpoons Zn$$
$$F^{3+} (aq) + e \rightleftharpoons Fe^{2+} (aq)$$

C. CELULELE DE CONCENTRAŢIE

Se vor prepara următoarele celule:

1. $Ag/sol AgNO_3$ 0,1 M // sol $AgNO_3$ 1,00 M/Ag
2. $Ag/sol AgNO_3$ 0,1 M // sol $AgNO_3$ 0,1 M/Ag
3. $Ag/sol AgNO_3$ 0,1 M // sol $AgNO_3$ 0,01 M/Ag

În fiecare celulă, cele două cupluri sînt identice, însă concentraţia ionilor Ag^+ este variabilă. Pentru fiecare celulă se va determina polaritatea şi mărimea lui $|E_{cel}|$.

Din polaritatea observată se va determina direcţia reacţiei spontane a celulei (dacă există).

Se va scrie ecuaţia echilibrată pentru reacţia spontană ai celulei.

Admiţînd că valoarea potenţialului standard de reducere a cuplului de argint este:

$$Ag^+ (aq) + e \rightleftharpoons Ag \quad E^\circ = +0{,}80 \text{ V}$$

se vor trasa diagramele potenţialului de reducere, asemănător fig. 28-1, comparînd cele trei celule. Se va determina potenţialul de reducere al cuplului de argint pentru fiecare concentraţie a ionilor Ag^+.

Scanned with OKEN Scanner

Se poate demonstra că potențialul cuplului este dat de relația :

$$E = E^\circ - \frac{\text{constant}}{n} \lg_{10} Q \qquad (2)$$

în care E° este potențialul standard al cuplului;
n — numărul de electroni din ecuația echilibrată pentru semireacție;
Q — partea de concentrație a substanței cuprinsă în cuplu; Q are aceeași formă ca și expresia legii acțiunii maselor.

Pentru cuplul :

$$Ag^+(aq) + e \rightleftarrows Ag \quad n = 1$$

$$E = E^\circ - \frac{\text{constant}}{1} \lg_{10} \frac{[Ag]}{[Ag^+(aq)]}$$

$$E = E^\circ - \frac{\text{constant}}{1} \lg_{10} \frac{1}{[Aq^+(aq)]}$$

Din valorile lui E pentru cuplul argint determinat din celulele 1, 2 și 3 se va calcula valoarea constantei din ecuația (2). Se va reprezenta grafic E în funcție de $\lg_{10} (1/Ag^+(aq))$.

D. CONDIȚII NESTANDARD

Se va prepara următoarea celulă:

$$Ag/solAgNO_3\ 0{,}1\ M\ //\ solCu\ (NO_3)_2\ 1{,}00\ M/Cu$$

În această celulă sînt prezente *două cupluri diferite* : una în condiții standard și cealaltă în condiții nestandard. Se va determina polaritatea celulei și mărimea lui E_{cel}.

Din polaritatea observată se va determina direcția reacției spontane a celulei.

Se va scrie ecuația echilibrată pentru reacția spontană a celulei.

Se va trasa diagrama potențialului de reducere pentru celulă, similar cu fig. 28-1. Pentru celula 1 se vor trece pe diagramă datele de la punctul B și de la punctul C ale procedeului de față.

Din informațiile cu privire la aceste celule din urmă, se va calcula valoarea pentru E_{cel} și se va compara cu valoarea determinată experimental în partea D.

Scanned with OKEN Scanner

E. PROCESELE SPONTANE

Se va pregăti următoarea celulă:

$$Cu/sol\ Cu(NO_3)_2\ 0{,}1\ M//sol\ Zn(NO_3)_3\ 1{,}0\ M/Zn$$

Se va utiliza celula reprezentată în fig. 28-5, cu un *mic* volum de 10 ml soluție de $Cu(NO_3)_2$ 0,1 M în compartimentul central și cu un volum

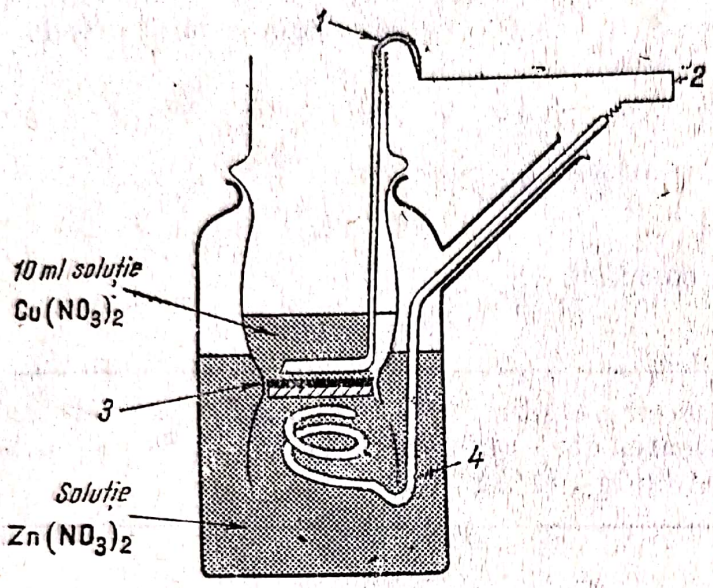


Fig. 28-5. Celulă de electroliză: *1* — electrod din folie de cupru; *2* — potențiometru sau conexiune pentru descărcare; *3* — diafragmă din sticlă fritată acoperită cu gel de agar cu KNO_3; *4* — electrod de zinc.

mare de soluție de $Zn(NO_3)_2$ 1 M în compartimentul exterior. Soluția trebuie să vină exact deasupra plăcii sinterizate (*De ce?*).

1. Să se determine polaritatea celulei și mărimea lui E_{cel}.

Se unesc cei doi electrozi ai celulei, se lasă conectați 60 min, apoi se deconectează.

Se amestecă conținutul fiecărui compartiment agitînd electrozii.

Se examinează compartimentele celulei pentru orice modificare vizibilă a concentrației.

2. Se măsoară încă o dată polaritatea și mărimea lui E_{cel}.

Care este reacția spontană a celulei? Să se scrie ecuația echilibrată a acestei reacții.

Care este direcția deplasării electronului în circuitul exterior?

Ce se întîmplă cu E_{cel} dacă reacția continuă?

Să se traseze o diagramă a potențialului de reducere similară cu fig. 28-1 în care să se arate modificările din potențialele cuplurilor cînd reacția continuă.

Scanned with OKEN Scanner

Presupunînd că potenţialul standard de reducere al cuplului este :

$$Zn^{2+}\,(aq) + 2e \rightleftarrows Zn \qquad E^\circ = -0{,}76\ V$$

$$Cu^{2+}\,(aq) + 2e \rightleftarrows Cu \qquad E^\circ = +0{,}34\ V$$

La echilibru $E_{cel} = 0$.

Care este relaţia între potenţialele celor două cupluri cînd $E_{cel} = 0$?

Se va scrie forma aproximativă a ecuaţiei (2) pentru fiecare din cuplurile cupru şi zinc. Se va utiliza drept constantă valoarea teoretică [1]). Se vor egala aceste două expresii şi se va rezolva în raport cu K_{ech} pentru :

$$Zn + Cu^{2+}\,(aq) \rightleftarrows Zn^{2+}\,(aq) + Cu$$

---

[1]) Valoarea teoretică a constantei în ecuaţia (2) este 2,303 $RT/F = 0{,}059$ V la 25°C.

Experienţa 29

STĂRI DE OXIDARE

Oxidarea înseamnă pierdere de electroni din substanţele chimice : reducerea este cîştigul de electroni al substanţelor chimice. *Redox*, deci, se referă la reacţiile care cuprind atît oxidare cît şi reducere, adică un transfer de electroni de la substanţele oxidate către cele reduse.

Cînd o substanţă suferă o oxidare sau o reducere, starea sa oxidată (v. Anexa, cap. A-3) variază. Unele elemente există în diferite stări de oxidare stabile. Scopul acestei experienţe este să se studieze puterile relative de reducere şi oxidare a unor reactivi obişnuiţi precum şi comportarea unor elemente în stările lor diferite de oxidare.

A. PUTERILE RELATIVE DE OXIDARE ŞI REDUCERE

MODUL DE LUCRU

Puterea de reducere a unor metale obişnuite

Se va determina puterea reducătoare relativă a cuprului, plumbului şi zincului, studiindu-se următoarele sisteme :

$$Zn\ (s) + H^+\ (aq) \rightarrow$$

$$Cu\ (s) + H^+\ (aq) \rightarrow$$

$$Pb\ (s) + H^+\ (aq) \rightarrow$$

$$Cu\ (s) + Ag^+\ (aq) \rightarrow$$

$$Cu\ (s) + Pb^{2+}\ (aq) \rightarrow$$

$$Pb\ (s) + Cu^{2+}\ (aq) \rightarrow$$

Pentru fiecare dintre cazurile enumerate, se vor pune într-o eprubetă circa 3 ml soluţie 1 M de agent oxidant adecvat şi se va adăuga o bucăţică de metal. Se va nota dacă are loc vreo reacţie ; dacă nu apare imediat o reacţie, se va examina soluţia din nou, după circa 10 min. Unele reacţii sînt mai lente decît altele, totuşi experienţa se ocupă de problema dacă o reacţie are sau nu loc şi nu de viteza cu care are loc.

Scanned with OKEN Scanner

Dați ecuațiile echilibrate pentru fiecare caz în care reacțiile au loc. Așezați cuprul, plumbul și zincul în ordinea puterii lor reducătoare. Care este locul pe care-l va ocupa argintul în comparație cu aceste trei metale?

Puterea oxidantă a halogenilor

Puterile oxidante relative ale clorului, bromului și iodului în soluții apoase se vor determina prin studiul următoarelor sisteme:

$$Cl_2\,(aq) + Br^-(aq) \rightarrow$$
$$Cl_2\,(aq) + I^-(aq) \rightarrow$$
$$Br_2\,(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow$$
$$I_2\,(aq) + Br^-(aq) \rightarrow$$
$$I_2\,(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow$$

Pentru fiecare caz, se vor pune într-o eprubetă mică circa 3 ml de soluție 1 M din halogenura de sodiu adecvată. Se adaugă, dacă este cazul, 1 ml de apă de clor sau de brom, sau un cristal foarte mic de iod. Pentru a se detecta halogenul liber produs în reacție, dacă există, se adaugă în eprubetă 1 ml tetraclorură de carbon și se agită. Halogenii se vor concentra în tetraclorură de carbon și se vor putea identifica prin culoarea din stratul de tetraclorură de carbon. Pentru a identifica coloratia caracteristică a halogenului în acest solvent, se agită 1 ml apă de clor, 1 ml de apă de brom și un cristal mic de iod cu 1 ml tetraclorură de carbon.

Să se exprime ecuațiile echilibrate pentru fiecare caz în care au loc reacțiile. Să se plaseze trei halogeni în ordinea puterii lor oxidante în soluții apoase.

Se va explica diferența de culoare a iodului liber în soluție apoasă și în tetraclorură de carbon (solvent).

B. STĂRILE DE OXIDARE ALE FIERULUI

Stările comune de oxidare ale fierului sînt $+2$ și $+3$; este relativ foarte ușor să se prepare soluții apoase care conțin fier aproape integral în una sau cealaltă din stările sale de oxidare.

Sărurile de fier (II) sînt verzui și conțin în soluții apoase ionul Fe^{2+} simplu. Această soluție se oxidează foarte lent cu oxigenul dizolvat în soluția acidă ca să treacă în Fe^{3+}. Bazele precipită ionul Fe^{2+}; $Fe(OH)_2$ astfel format nu se dizolvă în exces de bază și se oxidează repede la aer.

Scanned with OKEN Scanner

Sărurile de fier (III) sînt galbene, deşi ionul Fe^{3+} este incolor. Acest ion se comportă ca un acid :

$$Fe^{3+}(aq) + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+}(aq) + H^+(aq)$$

iar complexul hidroxi astfel format este galben brun. Dacă soluţia nu este foarte acidă sînt prezenţi complecşii de tipul acesta în cantităţi apreciabile, iar soluţiile de fier (III) sînt colorate.

În soluţii bazice, reacţiile acide ale fierului (III) merg mai departe şi anume :

$$Fe(OH)^{2+}(aq) + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2^-(aq) + H^+(aq)$$

$$Fe(OH)_2^+(aq) + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3(s) + H^+(aq)$$

Produsul final este un oxid de fier (III) insolubil. Deşi formula $Fe(OH)_3$ este convenţional scrisă în felul acesta, s-a găsit că compoziţia este nedefinită şi precipitatul mai conţine apă în cantităţi mai mari decît corespunde formulei simple : $2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, şi corespunde mai curînd la oxidul hidratat de fier (III), $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. Precipitatul este solubil în NaOH foarte concentrat, dînd un hidroxi-complex anionic :

$$Fe(OH)_3(s) + OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_4^-(aq)$$

Sînt de asemenea cunoscute stările de oxidare +4 şi +6, FeO_3^{2-} şi FeO_4^{2-}. Aceste substanţe sînt oxidanţi atît de puternici încît se reduc la starea + 3 în medii acide reacţionînd cu însuşi solventul.

ÎNTREBĂRI

1. Ecuaţia convenţională pentru precipitarea hidroxidului feric (III) se scrie :

$$Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(s)$$

Se va scrie din nou această reacţie acid-bază după forma Brönsted şi se va arăta cum $Fe^{3+}(aq)$ acţionează ca donor de protoni.

2. Referindu-ne la un tabel de potenţiale standard (E^0) se vor deduce ce substanţe cu conţinut de fier se vor forma dacă metalul se dizolvă în acid percloric 1 M la 25°C.

3. Să se conchidă şi să se argumenteze, dacă o soluţie 1 M de $Fe(NO_3)_2$ „pură" are un *p*H mai mare sau mai mic decît o soluţie apoasă pură de $Fe(NO_3)_3$ 1 M.

MODUL DE LUCRU

1. Se pregătesc 10 eprubete, fiecare conţinînd cîte 5 ml soluţie KSCN 0,1 M.

Se introduc 20 ml soluţie $FeCl_3$ 0,1 M şi 5 ml HCl concentrat într-un Erlenmeyer de 125 ml. Se adaugă în soluţie cîteva granule mici de zinc.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd reacţia porneşte se mai adaugă din cînd în cînd granule de zinc astfel încît să rămînă întotdeauna zinc nedizolvat în balon.

La începutul experienţei şi la fiecare 5 min se ia o picătură din soluţia ferică din balon cu ajutorul unei pipete mici şi se pune în cîte un tub conţinînd soluţie de KSCN.

Se va nota şi se va explica schimbarea de culoare în sistemul fier-zinc şi intensităţile relative ale culorilor din eprubetă, scriindu-se şi ecuaţiile echilibrate respective.

---

2. Se introduc într-o eprubetă 2 ml de soluţie de $FeSO_4$ 0,1 M şi se adaugă 5 ml amestec soluţie de NaOCl 0,1 M şi de NaOH 0,1 M. Se amestecă bine.

Se vor nota şi explica schimbările observate la conţinutul din eprubetă, scriind şi ecuaţiile echilibrate.

---

3. Se introduc 2 ml soluţie $FeCl_3$ 0,1 M într-o eprubetă şi se adaugă un amestec de soluţie de NaOCl 0,1 M şi de NaOH 0,1 M. Se încălzeşte pînă aproape de punctul de fierbere imersînd eprubeta în paharul în care fierbe apă timp de 5 min.

Se răceşte conţinutul eprubetei ţinînd-o sub un curent de apă rece, apoi se filtrează soluţia rece printr-un dop mic de vată de sticlă colectînd filtratul într-o eprubetă curată.

Se va nota şi se va explica reacţia care dă ecuaţia echilibrată. Se va compara efectul amestecului NaOCl — NaOH în treptele 2 şi 3.

C. STĂRILE DE OXIDARE ALE CROMULUI

Sînt cunoscuţi toţi compuşii care conţin crom în orice stare de oxidare de la + 1 la + 6, însă numai stările +2, +3 şi +6 sînt stabile în soluţii apoase.

Metalul se dizolvă repede în acid sulfuric diluat sau în acid percloric, dînd în special ionul Cr^{2+}, care are culoarea cerului albastru. Totuşi, acest ion este oxidat rapid, chiar de către oxigenul dizolvat, dînd ionul Cr^{3+} de culoare verde.

Dacă se adaugă la soluţiile sărurilor de Cr (II) o bază, se formează un precipitat galben, probabil de $Cr(OH)_2$ care nu se dizolvă în exces de bază.

Dacă se adaugă la soluţiile de săruri de Cr (III) o bază se formează în precipitat gri-verde. Pentru simplitate, i se atribuie adesea formula $Cr(OH)_3$.

Scanned with OKEN Scanner

De fapt, precipitatul conține o cantitate mai mare de apă decît indică formula: $2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$, și corespunde mai curînd unui oxid hidratat $Cr_2O_3 \cdot x\,H_2O$. Oxidul hidratat proaspăt preparat se dizolvă ușor în exces de bază sau de acid:

$$Cr(OH)_3\,(s) + 3H^+\,(aq) \rightarrow Cr^{3+}\,(aq) + 3H_2O$$

$$Cr(OH)_3(s) + OH^-\,(aq) \rightarrow Cr(OH)_4^-\,(aq)$$

În starea de oxidare +6, cromul se comportă ca un acid tare, oxidul de crom (VI) este un solid roșu strălucitor care se dizolvă ușor în apă dînd acid cromic, ionul cromat și dicromat:

$$CrO_3\,(s) + H_2O \rightarrow H_2CrO_4(aq)$$

$$H_2CrO_4\,(aq) \rightarrow H^+\,(aq) + HCrO_4^-\,(aq)$$

$$HCrO_4^-\,(aq) \rightleftarrows H^+\,(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

$$2HCrO_4^-\,(aq) \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-}\,(aq) + H_2O$$

În medii acide, pozițiile de echilibru determină predominarea ionilor $HCrO_4^-$ de culoare oranj ca și a $Cr_2O_7^{2-}$, de asemenea de culoare oranj, însă în medii bazice predomină compusul galben CrO_4^{2-}.

Ionii $HCrO_4^-$ și $Cr_2O_7^{2-}$ sînt oxidanți puternici în medii acide; în medii bazice, substanțele care conțin cromul +6 (CrO_4^{2-}) își pierd caracterul oxidant pînă într-atîta încît agenții oxidanți relativ slabi sînt capabili să oxideze $Cr(OH)_4^-$ și Cr_2O_3 hidratat pînă la CrO_4^{2-}.

ÎNTREBĂRI

1. Ionul Cr^{2+} este instabil în soluție apoasă acidă și se oxidează lent pînă la ion Cr^{3+} chiar în absența aerului. Care este oxidantul? Să se scrie ecuația echilibrată a reacției.

2. „Soluția de spălare" constă din acid sulfuric concentrat saturat cu $Na_2Cr_2O_7$. Este un mediu puternic oxidant, adecvat pentru îndepărtarea grăsimii și atacă alte substanțe oxidabile. Cînd este epuizată, culoarea normală maro închis se schimbă în verde. Care substanță conferă soluției această culoare verde?

Să se scrie ecuația echilibrată a semireacției arătîndu-se că dicromatul dizolvat funcționează ca agent oxidant.

3. Folosind ecuații adecvate, se va explica calitativ de ce cuplul Cr (VI)/Cr (III) este oxidant mai puternic în soluție acidă decît în soluție bazică.

4. În soluțiile concentrate de NaOH, cromul (III) este solubil și formează compuși reprezentați variabil prin $Cr(OH)_4(H_2O)_2^-$, $Cr(OH)_4^-$ sau CrO_2^-. Care din aceste formule este cea mai adecvată?

Care sînt celelalte formule care se apropie de formula cea mai adecvată?

Scanned with OKEN Scanner

MODUL DE LUCRU

1. Se cîntăresc 0,5 g Cr_2O_3 într-un creuzet curat, de porţelan şi se adaugă 8 bobiţe de NaOH. Se cîntăreşte 1,0 g Na_2O_2 care se adaugă în acelaşi creuzet apoi se acoperă cu o sticlă de ceas uscată şi curată.

MĂSURI DE PREVEDERE

Peroxidul de sodiu nu trebuie pus niciodată pe un material inflamabil ca de exemplu hîrtie; nu trebuie stocat niciodată; trebuie păstrat uscat şi nu la aer decît foarte scurt timp înainte de întrebuinţare. Trebuie protejată faţa şi în special ochii de stropirea cu materialul topit care se foloseşte în timpul lucrului.

Se aşază creuzetul pe un triunghi de faianţă şi se încălzeşte treptat cu un bec pînă cînd NaOH se topeşte. Se adaugă Na_2O_2 în circa zece porţiuni mici. Se presară fiecare porţiune în topitură, folosind vîrful unei spatule şi lăsînd circa 30 s după fiecare adăugare pentru terminarea efervescenţei. Se menţine amestecul în stare topită tot timpul; după ce s-a adăugat întreaga cantitate de Na_2O_2 topitura trebuie să fie galben-brună.

Se lasă creuzetul să se răcească; apoi se aşază într-un pahar de 150 ml şi se adaugă suficientă apă să acopere creuzetul şi conţinutul său. Se încălzeşte paharul şi conţinutul pînă la circa 60°C. Cu o vergea de sticlă se sfărîmă bucăţile solide din creuzet şi se amestecă spre a le dizolva. Se filtrează soluţia rezultată prin hîrtie de filtru Whatman Nr. 1, prinzînd filtratul într-un pahar de 150 ml.

Ce culoare are filtratul?
Ce compus de crom este probabil prezent?
Să se scrie ecuaţia echilibrată pentru reacţia de topire.

Se trec 5 ml din filtrat într-o eprubetă curată şi se adaugă porţiuni de cîte 1 ml soluţie HNO_3 3 M pînă cînd soluţia devine acidă faţă de hîrtia de turnesol.

Se va descrie şi se va explica fiecare schimbare de culoare. Se vor scrie ecuaţiile adecvate echilibrate pentru fiecare reacţie care are loc în proces. Se va adăuga soluţiei acide 1 ml soluţie $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M.

Se va descrie şi se va explica reacţia care are loc printr-o ecuaţie echilibrată adecvată.

---

2. Se introduc 5 ml soluţie K_2CrO_4 0,1 M în fiecare din cele două eprubete. Se va acidula conţinutul fiecărei eprubete cu cîte 2 ml soluţie H_2SO_4 3 M şi se va adăuga 5 ml H_2O_2 soluţie 3% (în volume).

Scanned with OKEN Scanner

Să se descrie şi să se explice fiecare reacţie care are loc, dînd ecuaţiile echilibrate adecvate.

Să se aciduleze conţinutul celei de-a doua eprubete cu 2,5 ml soluţie HCl concentrat şi să se adauge două sau trei granule de zinc. Se închide eprubeta cu un dop din vată de sticlă. Se lasă aşa circa 15 min, adăugînd încă granule de zinc, dacă este necesar, ca să se menţină continuu degajarea hidrogenului. Se va compara culoarea acestei soluţii cu aceea produsă prin adiţionarea de H_2O_2. Această soluţie ar putea deveni eventual albastră.

Se va descrie şi explica fiecare din reacţiile care au loc, dîndu-se şi ecuaţiile echilibrate corespunzătoare.

Se va compara acţiunea H_2O_2 şi aceea a Zn asupra soluţiilor de crom (VI).

3. Se introduc 5 ml de soluţie $Cr(NO_3)_3$ 0,1 M într-o eprubetă şi apoi se adaugă, cu picătura, sub agitare, 5 ml soluţie NaOH 1 M. Sistemul trebuie agitat cu o vergea de sticlă după fiecare adăugare de bază. Imediat se adaugă 5 ml soluţie H_2O_2 3% (în volume). Se lasă să stea.

Se va descrie şi se va explica orice reacţie care are loc dîndu-se şi ecuaţiile echilibrate corespunzătoare.

Se va compara reacţia H_2O_2 în mediu bazic cu acţiunea H_2O_2 în soluţie acidă.

D. STĂRILE DE OXIDARE ALE MANGANULUI

Stările obişnuite de oxidare ale manganului sînt: +2, +3, +4, +6 şi +7. Stările +1 şi +5 sînt şi ele cunoscute, însă nu se întîlnesc în mod obişnuit. Stările +2 şi +3 sînt bazice, starea +4 este amfoteră, însă stările +6 şi +7 sînt acide în sensul că există numai ca ioni manganat MnO_4^{2-} şi respectiv permanganat MnO_4^-.

Ionul simplu Mn^{2+} este destul de stabil în soluţie apoasă. Se poate precipita ca alb de hidroxid de mangan (II) insolubil, $Mn(OH)_2$, adăugînd o bază la soluţia unei sări manganoase. Acest precipitat este insolubil în exces de bază, însă se oxidează repede la aer trecînd în hidroxid de magnan (II), $Mn(OH)_3$.

În soluţie acidă, ionul simplu Mn^{3+} este destul de instabil şi se disproporţionează [1]):

$$2\ Mn^{3+}\ (aq) + 2H_2O \rightarrow Mn^{2+}\ (aq) + MnO_2 + 4H^+\ (aq)$$

$$2\ Mn\ (III) \rightarrow Mn\ (II) + Mn\ (IV)$$

[1]) O reacţie de disproporţionare este aceea în care un singur compus suferă în acelaşi timp o creştere şi o descreştere a stării de oxidare în reacţii care au loc simultan.

Scanned with OKEN Scanner

Compusul de mangan (IV) cel mai bine cunoscut este un oxidant puternic în mediu acid, şi se reduce uşor cu acid clorhidric fierbinte:

$$MnO_2\,(s) + 4H^+\,(aq) + 2Cl^-\,(aq) \rightarrow Mn^{2+}\,(aq) + Cl_2 + 2H_2O$$

Şi MnO_2 se oxidează uşor. De exemplu, o topire alcalină cu azotat de sodiu dă un manganat de sodiu verde:

$$MnO_2 + NaNO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2MnO_4 + NaNO_2 + H_2O$$

Ionul manganat este şi el destul de instabil în soluţii neutre sau acide şi suferă disproporţionare:

$$3MnO_4^{2-}\,(aq) + 4H^+\,(aq) \rightarrow 2MnO_4^-\,(aq) + MnO_2 + 4H_2O$$

$$3Mn\ (VI) \rightarrow 2Mn\ (VII) + Mn\ (IV)$$

Starea de oxidare +7 este cea mai cunoscută şi se întîlneşte în mod obişnuit sub formă de ion permanganat MnO_4^- purpuriu intens. În această stare manganul este un agent puternic oxidant, însă produsele de reacţie care rezultă depind mult de aciditatea (sau bazicitatea) soluţiei.

În *soluţie acidă*: $MnO_4^-\,(aq) + 8H^+\,(aq) + 5e \rightarrow Mn^{2+}\,(aq) + 4H_2O$

În *soluţie neutră*: $MnO_4^-\,(aq) + 4H^+\,(aq) + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$

În *soluţie bazică*: $MnO_4^-\,(aq) + e \rightarrow MnO_4^{2-}\,(aq)$

ÎNTREBĂRI

1. În soluţie neutră, Mn^{2+} şi MnO_4^- reacţionează şi produc MnO_2 insolubil. Să se scrie ecuţia ecahilibrată a reacţiei.

2. Ce produse sînt de aşteptat să se formeze cînd se dizolvă hidroxid de mangan (II) în acid percloric diluat?

3. Ce produse sînt de aşteptat să se formeze în urma acidulării unei soluţii de manganat de sodiu?

MODUL DE LUCRU

1. Se introduc 5 ml soluţie $MnSO_4$ 0,1 M într-o eprubetă peste care se adaugă cu picătura 10 ml soluţie NaQH 0,1 M. Se amestecă bine după fiecare adiţie de bază. Se vor nota şi se vor explica schimbările observate.

2. Se cîntăresc aproximativ 0,1 g MnO_2 şi se trec într-o eprubetă. Se adaugă 5 ml soluţie HCl 3 M şi apoi se încălzeşte conţinutul eprubetei pînă aproape de punctul de fierbere, imersînd eprubeta într-un pahar cu apă la fierbere. Conţinutul eprubetei se agită continuu. Se vor nota şi explica schimbările observate, dîndu-se ecuaţiile echilibrate adecvate.

Scanned with OKEN Scanner

3. Se introduc 1 ml soluţie $MnSO_4$ 0,1 M, 50 ml apă şi 2 ml soluţie H_2SO_4 concentrat într-un Erlenmeyer de 125 ml. Se adaugă un vîrf de spatulă mică de KIO_4 şi se agită conţinutul balonului. Se aşază balonul într-un pahar cu apă la fierbere şi se încălzeşte pînă aproape de punctul de fierbere. Se vor nota şi se vor explica schimbările observate dînd ecuaţiile echilibrate adecvate.

4. Într-un creuzet de porţelan curat se cîntăresc 1,5 g MnO_2 şi 1,5 g $NaNO_3$. Se adaugă 20 bobiţe de hidroxid de sodiu şi se încălzeşte cu atenţie amestecul, pînă cînd se topeşte. Se menţine amestecul în stare topită timp de 3 min şi apoi se lasă să se răcească pînă la temperatura camerei. Se vor nota şi se vor explica schimbările observate.

Creuzetul se introduce într-un pahar de 250 ml care conţine 100 ml soluţie NaOH 1 M şi se agită pînă la dizolvarea masei solide. Cînd toată substanţa solidă s-a dizolvat, se filtrează imediat soluţia printr-un dop mic de vată de sticlă într-un pahar curat.

Se iau 5 ml din acest filtrat, se tratează cu 5 ml soluţie formată dintr-un amestec de soluţie de NaOCl 0,1 M şi de NaOH 0,1 M ; se încălzeşte conţinutul eprubetei pînă aproape de punctul de fierbere prin imersare într-un pahar cu apă la fierbere. Se vor nota şi se vor explica schimbările observate.

5. Se prepară o soluţie de sulfit de sodiu punînd Na_2SO_3 pe fundul unei eprubete de 2,5 — 15 cm, peste care se adaugă apă astfel încît eprubeta să fie plină pe jumătate cu soluţie de Na_2SO_3.

În fiecare din cele trei eprubete se pun 5 ml de soluţie $KMnO_4$ 0,02 M. Conţinutului din prima eprubetă i se adaugă 5 ml soluţie H_2SO_4 3 M; apoi cu picătura, amestecînd, se mai adaugă 5 ml soluţie Na_2SO_3.

La conţinutul celei de-a doua eprubete se adaugă 5 ml apă; apoi cu picătura, se mai adaugă 5 ml soluţie Na_2SO_3.

Conţinutului celei de-a treia eprubete i se adaugă 5 ml soluţie de NaOH 1 M; apoi din cînd în cînd cîte o picătură de soluţie Na_2SO_3.

Se vor nota şi se vor explica schimbările care au loc în fiecare caz, dînd şi ecuaţiile corespunzătoare.

E. STĂRILE DE OXIDARE ALE VANADIULUI

Vanadiul cu varietatea sa de stări de oxidare şi soluţii este aproape cel mai cunoscut element.

În timp ce stările +2 şi +3 sînt bine cunoscute, stările +4 şi +5 sînt cele stabile în soluţie apoasă.

Ionul simplu V^{2+} este de culoare violetă, dar este oxidat lent în soluţie acidă de oxigenul dizolvat, sau chiar de ionul de hidrogen însuşi, dînd compuşi cu ionul verde V^{3+}. Aceste substanţe se oxidează la rîndul lor cu oxigenul dizolvat şi dau ionul albastru de vanadiu VO^{2+}, care este stabil în soluţie acidă. În acest ion, vanadiul este în starea +4 şi se poate oxida la starea stabilă +5, ionul galben de pervanadil VO_2^+.

Scanned with OKEN Scanner

În plus, la aceste substanţe cationice, stările de oxidare +4 şi +5 ale vanadiului, se cunosc şi sub formă anionică. Vanadaţii simpli, VO_4^{3-} şi vanadiţii VO_3^{2-} există în soluţii puternic bazice. Totuşi, asemenea substanţe trec prin reacţii foarte complicate cu ele însile, dacă se reduce bazicitatea. De exemplu, la acidulare, vanadaţii dau divanadaţi oranj o reacţie comparabilă cu formarea bicromatului din cromat:

$$VO_4^{3-}(aq) + H^+(aq) \rightarrow HVO_4^{2-}(aq)$$

$$2HVO_4^{3-}(aq) \rightarrow V_2O_7^{4-}(aq) + H_2O$$

ÎNTREBĂRI

1. Formulele pentru ionii vanadil, VO^{2+} şi pervanadil VO_2^+ sînt cel mai simplu de scris. Să se arate cum se deduc aceste formule din formulele de ioni în apă, admiţînd că substanţele cu conţinut de vanadiu în soluţii apoase sînt foarte acide şi au numărul de coordinaţie, 6.

2. Următoarele potenţiale standard solicită cupluri de vanadiu în mediu acid:

$VO_2^+(aq) + 2H^+(aq) + e \rightleftarrows VO^{2+}(aq) + H_2O$	$E^\circ = +1{,}00$ V
$VO^{2+}(aq) + 2H^+(aq) + e \rightleftarrows V^{3+}(aq) + H_2O$	$E^\circ = +0{,}36$ V
$V^{3+}(aq) + e \rightleftarrows V^{2+}(aq)$	$E^\circ = -0{,}23$ V
$V^{2+}(aq) + 2e \rightleftarrows V(s)$	$E^\circ = -1{,}12$ V

a) Ce compuşi de vanadiu sînt de aşteptat dacă vanadiul metalic este dizolvat în acid percloric?

b) V-aţi aştepta ca compuşii de vanadiu de mai sus să fie instabili din punctul de vedere al disproporţionării în acid percloric diluat?

c) Dacă o soluţie acidă a unei sări de vanadiu solubilă se tratează cu un exces de zinc metalic, ce compuşi de vanadiu urmează să rezulte?

MODUL DE LUCRU

Ca sursă de vanadiu dizolvat se foloseşte o soluţie de VO_2Cl 0,05 M, dizolvată în HCl 1 M.

1. Se introduc 2 ml soluţie VO_2Cl într-o eprubetă şi se adaugă 5 bobiţe de NaOH, una cîte una. Se agită soluţia cu o vergea de sticlă ca să se dizolve fiecare bobiţă, înainte de a adăuga următoarea.

Se reacidulează soluţia adăugîndu-se încet 5 ml de HCl 3 M.

Se vor nota şi se vor explica schimbările şi se vor scrie ecuaţiile echilibrate corespunzătoare.

Scanned with OKEN Scanner

2. Se introduc 5 ml soluţie VO_2Cl într-o eprubetă şi se adaugă circa 1 g Na_2SO_3. Se încălzeşte uşor amestecul pînă ajunge la fierbere; apoi se răceşte cu apă de la robinet. Se vor nota şi se vor explica orice schimbări observate.

În soluţia rece se adaugă 5 ml de amestec de soluţie NaOCl 0,1 M şi NaOH 0,1 M şi se va lăsa amestecul să stea cîteva minute.

Se vor nota şi se vor explica schimbările, dînd ecuaţiile echilibrate corespunzătoare.

---

3. Într-un Erlenmeyer de 125 ml se introduc 20 ml de soluţie VO_2Cl şi 5 ml soluţie de HCl concentrat. Se adaugă soluţiei cîteva bucăţi de granule de zinc şi se continuă adăugarea de bucăţi de zinc, cîte una din cînd în cînd, astfel încît să fie mereu zinc nedizolvat în balon. Se pune un dop lejer de vată de sticlă în gîtul balonului (*De ce?*).

Se vor nota şi se vor explica schimbările observate, dîndu-se o ecuaţie echilibrată corespunzătoare.

Se lasă soluţia să stea pînă cînd culoarea devine slab roz; apoi se realizează următoarele probe:

a) Se introduc 5 ml din soluţia slab purpurie într-o eprubetă şi se adaugă 1 ml soluţie 0,1 M de $Cu(NO_3)_2$:

b) În altă eprubetă se introduce altă porţiune de 5 ml soluţie slab purpurie peste care se adaugă 2 ml soluţie 0,1 M de $SnCl_4$. Se încălzeşte uşor pînă la fierbere, se răceşte şi se adaugă 1 ml soluţie 0,1 M de $Cu(NO_3)_2$.

c) 5 ml din soluţia slab purpurie se introduc într-o eprubetă şi se adaugă 2 ml din soluţia iniţială de VO_2Cl. Se amestecă.

d) Se introduc 5 ml din soluţia slab purpurie într-o eprubetă şi se adaugă 5 ml de apă de clor. Se încălzeşte soluţia într-un pahar cu apă la fierbere.

Se vor nota şi se vor explica schimbările observate în fiecare din cazurile a), b), c) şi d) de mai sus şi se vor scrie ecuaţiile echilibrate corespunzătoare.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 30

TITRĂRI REDOX

Reacţiile redox sînt importante deoarece proprietăţile unui element se schimbă la oxidare (se vor compara Mn, Mn^{2+}, MnO_2, MnO_4^{2-}, MnO_4^-. Folosind o varietate de reactivi, starea de oxidare a multor elemente se poate schimba selectiv, schimbînd astfel proprietăţile acelui element încît să se poată realiza separărările chimice. Astfel de reacţii sînt folosite atît pe scară industrială cît şi în laborator. De asemenea, reacţiile redox se pot utiliza la analiză, unde cantitatea de reactiv standard necesară să se titreze un element necunoscut de la o stare de oxidare la alta reprezintă o măsură pentru cantitatea elementului de dozat.

Schimbarea stării de oxidare a unui element nu depinde numai de reactivul folosit ci, în unele cazuri, şi de condiţiile de reacţie. Produsele formate .în timpul reacţiei redox nu se pot prevedea simplu şi în general se determină experimental. O dată ce aceste produse sînt cunoscute, ecuaţia reacţiei este echilibrată.

Echilibrarea reacţiilor redox

Se pot utiliza diverse metode pentru echilibrarea ecuaţiilor legate de reacţiile redox. Următoarea metodă are avantajul că arată clar cantitatea de electricitate angajată în semireacţie.

În general nu este posibil să se prevadă clar produsele unei reacţii redox. Ele trebuie determinate experimental. Astfel, în mediu de acid sulfuric, s-a determinat că permanganatul de potasiu dizolvat va reacţiona cu sulfatul de fier (II) şi va produce o soluţie de săruri de Mn (II) şi de Fe (III):

$$KMnO_4\,(aq) + FeSO_4\,(aq) + H_2SO_4\,(aq) \rightarrow Mn\,(II)\,(aq) + Fe\,(III)\,(aq) \qquad (1)$$

Deoarece toate substanţele dizolvate sînt electroliţi puternici ecuaţia se poate scrie în formă ionică:

$$MnO_4^-\,(aq) + Fe^{2+}\,(aq) + H^+\,(aq) \rightarrow Mn^{2+}\,(aq) + Fe^{3+}\,(aq) \qquad (2)$$

Ecuaţia (2) se scindează convenţional în două pentru echilibrare: oxidare şi reducere.

Scanned with OKEN Scanner

Oxidarea fierului (II) la fier (III) se echilibrează uşor :

$$Fe^{2+}\,(aq) \rightarrow Fe^{3+}\,(aq) + e \qquad (3)$$

şi arată că pentru fiecare mol de Fe^{2+} trecut în Fe^{3+}, se pune în libertate o sarcină electrică de un farad.

Reducerea permanganatului la mangan (II) nu se echilibrează uşor :

$$\overset{+7}{MnO_4^-}\,(aq) \rightarrow \overset{+2}{Mn^{2+}}\,(aq)$$

Din numărul de oxidare (Anexa A-3) se vede că manganul are de suportat o descreştere a stării de oxidare de la +7 la +2. Sînt necesari cinci electroni să facă acest schimb de stare de oxidare. Este de asemenea evident că oxigenul din ionul permanganat s-a desprins de mangan. Acest oxigen va apare în apa care rezultă ca produs de reacţie, hidrogenul din apa produsă provenind din ionul de hidrogen prezent în soluţia acidă

$$MnO_4^-\,(aq) + 8H^+\,(aq) + 5e \rightarrow Mn^{2+}\,(aq) + 4H_2O \qquad (4)$$

O verificare a semireacţiei echilibrate va arăta că atît bilanţul de materiale cît şi bilanţul sarcinilor au fost realizate şi că numai manganul a suferit o schimbare în numărul de oxidare.

Ca să se obţină întreaga ecuaţie echilibrată cele două semireacţii trebuie combinate astfel încît să nu se piardă şi nici să nu se cîştige electroni. Astfel, ecuaţia (3) trebuie multiplicată cu ecuaţia (5) şi adunată cu ecuaţia (4) :

$$5\,Fe^{2+}\,(aq) + MnO_4^-\,(aq) + 8H^+\,(aq) \rightarrow 5Fe^{3+}\,(aq) + Mn^{2+}\,(aq) + 4H_2O$$

Aceeaşi metodă de a împărţi ecuaţiile în semireacţii pentru echilibrare, se poate aplica la orice reacţie redox.

În această experienţă se vor sintetiza mai multe substanţe şi apoi se vor analiza prin titrimetrie redox, pentru a li se determina formulele.

A. PREPARAREA ŞI ANALIZA SĂRURILOR CU CUPRU

MODUL DE LUCRU

A. PREPARAREA SĂRURILOR CU CUPRU

1. *Sulfatul de cupru-amoniu* $Cu(NH_4)_2\,(SO_4)_2 \cdot xH_2O$. Se cîntăresc 25 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ şi 13,5 g $(NH_4)_2SO_4$ şi se introduc într-un pahar de 250 ml. Se adaugă 100 ml apă şi 0,5 ml soluţie H_2SO_4 3 M. Se încălzeşte amestecul, agitînd pînă la completa dizolvare. Se filtrează fierbinte printr-un filtru Whatman nr. 1, curat, folosind o pîlnie cu coadă scurtă şi prinzînd filtratul într-un pahar de 250 ml. Se lasă filtratul să stea cel puţin 24 ore.

Se separă prin filtrare cristalele rezultate printr-un filtru în formă de con, din hîrtie Whatman nr. 1, se usucă prin presare între două hîrtii de filtru şi se cîntăreşte.

Scanned with OKEN Scanner

2. *Sulfatul de cupru şi tetramină* $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot xH_2O$. Se cîntăresc 16 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, se mojarează într-un mojar mic şi se transvazează într-un pahar de 400 ml. În continuare se lucrează sub nişă. Se adaugă 60 ml soluţie concentrată de amoniac şi se agită bine. Soluţia rezultată se filtrează prin filtru Whatman nr. 1, cutat, folosind o pîlnie cu coada scurtă şi prinzînd filtratul într-un pahar de 400 ml. Se adaugă la filtrat încet 100 ml etanol (95%) şi se agită. Se lasă să stea timp de 30 min şi din cînd în cînd se agită. Se filtrează amestecul printr-un filtru conic din hîrtie Whatman nr. 1 şi se spală cristalele pe filtru cu trei porţiuni a 10 ml etanol, fiecare porţiune conţinînd 1 ml soluţie concentrată de amoniac în apă. La urmă se spală cristalele cu 10 ml eter.

MĂSURI DE PREVEDERE

Eterul este foarte volatil şi foarte inflamabil. Trebuie evitată orice sursă de flacără de pe masa pe care se lucrează.

Se presează cristalele între hîrtii de filtru, se usucă la aer şi apoi se cîntăresc.

B. ETALONAREA SOLUŢIEI DE TIOSULFAT DE SODIU

Sărurile de cupru preparate se pot dizolva în apă şi analiza prin titrarea cuprului (II) cu soluţie de tiosulfat de sodiu. Tiosulfatul de sodiu trebuie mai întîi etalonat; în acest caz, cel mai bine este să se utilizeze folie de cupru curat, drept etalon.

La etalonare, o cantitate cunoscută de cupru se dizolvă în acid azotic:

$$Cu\ (s) \xrightarrow{HNO_3} Cu^{2+}\ (aq) \qquad (1)$$

şi apoi se titrează cu un exces de iodură de potasiu dizolvată:

$$Cu^{2+}\ (aq) + I^-\ (aq) \rightarrow CuI\ (s) + I_2\ (aq) \quad \text{(neechilibrată)} \qquad (2)$$

În anumite condiţii de *p*H reacţia este cantitativă cu o cantitate cunoscută de iod conform ecuaţiei (2) echilibrate. Iodul eliberat se titrează apoi cu soluţie de tiosulfat de sodiu:

$$I_2\ (aq) + S_2O_3^{2-}\ (aq) \rightarrow I^-\ (aq) + S_4O_6^{2-}\ (aq) \quad \text{(neechilibrată)} \qquad (3)$$

Titrarea poate fi urmărită cu o soluţie de amidon ca indicator, deoarece substanţa dă o culoare albastră ca iodul. Soluţia de titrare $Na_2S_2O_3$ se adaugă pînă cînd culoarea albastră a amidonului dispare.

Se prepară 500 ml soluţie 0,1 M de $Na_2S_2O_3$ care se stochează într-o sticlă curată cu dop. Se înregistrează numărul de identificare al acestei soluţii, deoarece se pot utiliza soluţii diferite, în diferite intervale de timp.

Se cîntăresc exact probe duble de 0,2 pînă la 0,3 g de foaie de cupru pur. Fiecare probă se introduce în cîte un Erlenmeyer de 250 ml şi se

Scanned with OKEN Scanner

adaugă 10 ml de apă distilată şi 4 ml de acid azotic concentrat. Se încălzeşte uşor sub nişă, pînă cînd se dizolvă metalul. Se răceşte; apoi se diluează soluţia pînă la circa 75 ml cu apă distilată. Se adaugă 1 g de uree [1]) în fiecare balon şi se fierbe timp de 1 min. Se răceşte, apoi se adaugă, picătură cu picătură, soluţie de NaOH 1 M pînă cînd la amestecare *persistă* un precipitat permanent de $Cu(OH)_2$. Apoi se adaugă 10 ml de acid acetic 3 M ca să dizolve precipitatul (*De ce?*).

Se adaugă 3 g KI, se agită ca să se dizolve şi se titrează iodul pus în libertate cu soluţie de $Na_2S_2O_3$. Se titrează pînă cînd rămîne o coloraţie galben slabă de iod liber (atenţie la precipitatul alb); apoi se adaugă 2 ml soluţie apoasă de amidon 1% ca indicator şi 1 g NH_4CNS [2]). Se amestecă bine prin agitare; apoi se desăvîrşeşte titrarea pînă la dispariţia culorii albastre.

Concentraţia tiosulfatului de sodiu $Na_2S_2O_3$, se poate determina răspunzîndu-se la următoarele întrebări:

1. Să se echilibreze ecuaţiile (2) şi (3).
2. Cîţi moli de cupru au fost dizolvaţi?
3. Cîţi moli de iod au fost puşi în libertate conform ecuaţiei stoechiometrice (2)?
4. Cîţi moli de $S_2O_3^{2-}$ s-au consumat conform ecuaţiei (3)?
5. Ce volum de substanţă de titrare a conţinut numărul de moli de $S_2O_3^{2-}$ indicat la întrebarea 4?
6. Care este concentraţia soluţiei de $Na_2S_2O_3$ în mol/l? Să se calculeze abaterea dintre rezultatele obţinute şi probele paralele.

C. ANALIZA UNEI SĂRI DE CUPRU

Se cîntăresc exact probe duble de 0,6 şi 0,9 g din sarea de cupru, într-un balon Erlenmeyer de 250 ml. Se dizolvă sarea în 25 ml apă şi apoi se adaugă o soluţie de NaOH 1 M, picătură cu picătură, pînă cînd se obţine un precipitat permanent. Apoi se adaugă 10 ml de acid acetic 3 M şi se diluează pînă la 75 ml cu apă. Se adaugă 3 g de KI, se agită şi se titrează iodul pus în libertate cu o soluţie etalon de $Na_2S_2O_3$. Se titrează pînă mai rămîne o culoare pală de iod liber (atenţie la precipitatul alb); apoi se adaugă 2 ml de soluţie apoasă de amidon 1% ca indicator. Se adaugă 1 g de NH_4CNS, se amestecă bine prin agitare şi se continuă titrarea.

Din rezultatul titrărilor se va calcula procentul în greutate al cuprului din sare şi apoi valoarea numărului întreg x, în care x este numărul de molecule de apă de hidratare din sare.

[1]) Ureea se adaugă pentru a îndepărta din soluţie NO_2 care poate fi prezent după dizolvarea cuprului. NO_2 este un agent oxidant şi va interfera la producerea cantitativă a CuI.

[2]) NH_4CNS acţionează în sensul îmbunătăţirii punctului final, deplasînd ionul care se absoarbe pe suprafaţa precipitatului de CuI.

Scanned with OKEN Scanner

B. TITRĂRI CU PERMANGANAT DE POTASIU

În această experienţă, se va prepara o soluţie etalon de $KMnO_4$ care se va utiliza pentru determinarea Ca (II) sau a Mn (II) în mai multe săruri. O soluţie de permanganat de potasiu nu se poate prepara într-o concentraţie cunoscută şi exactă prin dizolvarea $KMnO_4$ în apă, deoarece sarea dizolvată, suferă o autodescompunere în soluţie neutră, producînd MnO_2 insolubil. De aceea, agentul oxidant trebuie etalonat înainte de fiecare întrebuinţare. În timp ce soluţia este în mod inerent instabilă, modificarea „titrului" cu timpul este destul de lentă astfel încît nu vor rezulta erori prea mari în decurs de o săptămînă, cît este necesar pentru această experienţă.

Sarea lui Mohr, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ dă Fe^{2+} în soluţie şi este o substanţă adecvată pentru o primă etalonare a $KMnO_4$ dizolvat. Ambele săruri reacţionează în soluţie acidă, conform următoarei ecuaţii:

$$MnO_4^- \text{ (aq)} + Fe^{2+} \text{ (aq)} + H^+ \text{ (aq)} \rightarrow Mn^{2+} \text{ (aq)} + Fe^{3+} \text{ (aq)} \text{ (neechilibrată)} \quad (4)$$

Însuşi ionul purpuriu MnO_4^- acţionează ca un indicator adecvat pentru titrare.

MODUL DE LUCRU

A. ETALONAREA SOLUŢIEI DE PERMANGANAT DE POTASIU

Se cîntăresc, exact, probe paralele de cîte 1,0 pînă la 1,2 g sare Mohr, într-un balon Erlenmeyer. Se va dizolva sarea în 50 ml acid sulfuric 0,5M (*de ce?*) şi se vor adăuga 5 ml acid fosforic [1] de 85%. Se obţin 500 ml soluţie $KMnO_4$ 0,02 M care se ţin într-o sticlă curată şi închisă. Se clăteşte sticla de stocare cu porţiuni mici de soluţie înainte de a o umple, pentru a asigura omogenitatea soluţiei.

Se clăteşte şi se umple o biuretă de 50 ml cu o soluţie de $KMnO_4$ 0,02 M; apoi se titrează fiecare probă de sare Mohr dizolvată. Se titrează lent sub agitare energică. Primul exces de permanganat peste necesarul să reacţioneze cu fierul (II) va da o culoare permanentă slab roz a soluţiei; acest punct final se vede cel mai bine pe un fond alb.

Se va echilibra ecuaţia (4). Din greutatea sării Mohr utilizate, se va calcula numărul de moli de Fe^{2+}, numărul de moli de MnO_4^- necesar, şi, din volumul soluţiei de $KMnO_4$ utilizată, concentraţia de soluţie de titrare, în mol/l. Să se determine abaterile dintre cele două valori.

---

[1]) Se adaugă acid fosforic ca să formeze cu fierul (III) un complex incolor, astfel încît culoarea Fe (III) să nu interfere la detectarea punctului final.

Scanned with OKEN Scanner

B. PREPARAREA ŞI ANALIZA OXALATULUI DE CALCIU

Oxalatul de calciu se precipită sub formă de hidrat din soluţii fierbinţi :

$$Ca^{2+}\,(aq) + C_2O_4^{2-}\,(aq) + xH_2O \rightarrow CaC_2O_4 \cdot xH_2O\,(s)$$

Obiectul acestei experienţe este să se separe şi să se purifice hidratul şi apoi să se determine compoziţia şi numărul de molecule de apă de hidratare, x, din formulă.

Se cîntăresc aproximativ 2 g $CaCO_3$ şi se introduc într-un pahar de 400 ml. Se adaugă 25 ml soluţie HCl 6 M, se încălzeşte uşor pe baia de apă ca să se dizolve. Cînd dizolvarea este completă, se adaugă 200 ml apă şi 5 g $(NH_4)_2C_2O_4$. Se agită bine. În acest stadiu soluţia trebuie să fie limpede. Se încălzeşte soluţia pînă la 60°C, se adaugă 5 picături de metiloranj ca indicator şi apoi se adaugă, cu picătura din biuretă, NH_3 7 M pînă cînd indicatorul ia culoarea intermediară de oranj (pH = 4). Oxalatul de calciu va precipita pe măsură ce va creşte pH-ul.

Se menţine soluţia fierbinte timp de 30 min adăugînd încă NH_3 dacă este necesar ca să se menţină culoarea indicatorului la oranjul intermediar. Se răceşte şi se filtrează oxalatul de calciu pe o hîrtie de filtru conică Whatman nr.1.

Se spală precipitatul bine cu porţiuni de cîte 10 ml de apă rece de 0°C, distilată. Precipitatul spălat se trece pe o sticlă de ceas curată şi se usucă la 100°C timp de 1 oră. Ionul oxalat ($C_2O_4^{2-}$) reacţionează cu ionul MnO_4^- în mediu acid, conform următoarei reacţii :

$$MnO_4^-\,(aq) + C_2O_4^{2-}\,(aq) + H^+\,(aq) \rightarrow Mn^{2+}\,(aq) + CO_2\,(g) \quad \text{(neechilibrată)}$$

Produsul se analizează pentru conţinutul de oxalat astfel :

Se cîntăresc exact două probe paralele de 0,3 şi 0,35 g sare într-un pahar Erlenmeyer de 250 ml. Se dizolvă sarea în 100 ml apă şi se adaugă 15 ml soluţie H_2SO_4 3 M. Se încălzeşte pînă la 60—70°C şi se titrează încet cu o soluţie etalonată de $KMnO_4$ dintr-o biuretă de 50 ml. Prima adăugare de soluţie de permanganat se va decolora lent, însă reacţia se va accelera pe măsură ce se formează manganatul (II) : reacţia este autocatalitică. Se titrează pînă la punctul final indicat de culoarea slab roz.

Din rezultatele titrării se va calcula procentul în greutate de oxalat din probe şi gradul de hidratare x din formula $CaC_2O_4 \cdot xH_2O$.

C. ANALIZA ŞI IDENTIFICAREA SĂRII DE MANGAN (II)

Manganul (II) se poate titra cantitativ cu $KMnO_4$ în mediu neutru la cald, conform ecuaţiei :

$$Mn^{2+}\,(aq) + MnO_4^-\,(aq) \rightarrow MnO_2\,(s) + H^+\,(aq) \quad \text{(neechilibrată)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se cîntăresc, exact, probe paralele de 0,15 pînă la 0,2 g sare de mangan (II) şi se trec într-un pahar de 250 ml. Se dizolvă în 50 ml apă şi apoi se adaugă 1 g de ZnO solid, aceasta avînd scopul de a crea un sistem de tamponare pentru ca să se dirijeze aciditatea soluţiei. Se filtrează soluţia prin filtru cutat Whatman nr. 1, într-un Erlenmeyer de 250 ml. Se spală paharul şi reziduul cu cinci porţiuni de cîte 5 ml apă, colectînd apele de spălare împreună cu filtratul. Nu este necesar să se treacă cantitativ reziduul din pahar pe hîrtie de filtru, însă toată soluţia de mangan trebuie colectată în balonul de titrare.

Se încălzeşte soluţia de mangan exact pînă la punctul de fierbere şi se titrează cu soluţie etalonată de $KMnO_4$. În timpul titrării se va forma un precipitat de MnO_2; aceasta se va coagula şi se va depune cînd se apropie punctul final şi culoarea primului exces de MnO_4^- se poate detecta. Soluţia se menţine fierbinte în timpul titrării ca să se ajute coagularea precipitatului.

Din rezultatele titrărilor, se va calcula procentul de mangan conţinut în sare.

Sarea de Mn (II) poate fi o halogenură, acetat sau sulfat. Anionul se identifică printr-un test calitativ corespunzător şi se calculează formula şi gradul de hidratare al sării ($MnX_2 \cdot xH_2O$).

Aceste teste calitative trebuie încercate mai întîi pe probe cunoscute de acetat, sulfat, halogenuri şi apoi pe proba de sare de Mn (II) necunoscută. Se vor scrie ecuaţiile echilibrate pentru toate reacţiile.

1. *Acetat.* Se introduce o cantitate mică de probă solidă într-o eprubetă de 7,5 cm. Se adaugă 2—3 picături H_2SO_4 concentrat şi se amestecă bine. Se adaugă patru picături de alcool etilic şi se amestecă bine din nou. Se încălzeşte eprubeta într-o baie cu apă la fierbere, circa 1 min. Mirosul dulceag de acetat de etil indică prezenţa acetatului.

2. *Ionul sulfat.* Se introduc cîţiva ml de soluţie de probă într-o eprubetă de 7,5 cm. Se acidulează cu cîteva picături de soluţie HCl 6M şi apoi se adaugă o picătură de soluţie $BaCl_2$ 0,2 M. Un precipitat alb indică prezenţa sulfatului.

3. *Halogenuri.* a) I o d u r i. Se introduc 0,5 ml soluţie de probă într-o eprubetă de 7,5 cm. Se acidulează cu cîteva picături de soluţie HNO_3 3M; apoi se adaugă o picătură de soluţie $Fe(NO_3)_3$, 0,2 M. O coloraţie brun-roşcată datorită iodului liber indică prezenţa iodurii. Dacă soluţia se agită cu 1 ml de tetraclorură de carbon, iodul se va concentra în stratul de tetraclorură de carbon şi va da o coloraţie violetă.

b) B r o m u r a. (Ionii iodură interferă în acest test). Se introduc 0,5 ml din soluţia de probă într-o eprubetă. Se acidulează cu cîteva picături de soluţie HNO_3 3M; apoi se adaugă o picătură de $KMnO_4$ 0,02M şi se amestecă bine. Decolorarea permanganatului purpuriu şi formarea bromului liber indică prezenţa bromurii. Dacă soluţia se agită apoi cu

Scanned with OKEN Scanner

1 ml tetraclorură de carbon, bromul se va concentra în stratul de tetraclorură şi va da o culoare brună.

c) C l o r u r a. (Ionii de brom şi iod interferă în acest test).

Se introduc 0,5 ml din soluţia de probă într-o eprubetă de 7,5 cm; se acidulează cu cîteva picături dintr-o soluţie de HNO_3 7M şi se adaugă două picături de soluţie $AgNO_3$ 0,1M. Un precipitat alb indică clorura.

ÎNTREBĂRI

1. Într-o probă oarecare fierul se poate determina titrînd soluţia acidă a metalului în care fierul este în stare (II) cu o soluţie etalonată de bicromat de potasiu. Prin titrare ionul de crom (VI) este redus la crom (III): ($Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$) iar fierul (II) este oxidat la fier (III) ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$). Să se calculeze procentul în greutate de fier într-un minereu de fier dacă 1,00 g probă necesită 40,00 ml soluţie 0,010 M $K_2Cr_2O_7$, pentru titrare.

2. Bromatul de potasiu se poate utiliza pentru etalonarea tiosulfatului de sodiu conform reacţiilor:

$$BrO_3^-(aq) + I^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow I_2(aq) + Br^-(aq) + H_2O \quad \text{(neechilibrată)}$$

$$S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) \rightarrow I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq) \quad \text{(neechilibrată)}$$

Dacă se dizolvă 0,0835 g $KBrO_3$ în exces de acid şi se adaugă în soluţie 3 g KI, ce volum de soluţie $Na_2S_2O_3$ 0,1 M va fi necesară pentru titrare? Care este indicatorul adecvat pentru a marca punctul final al titrării?

Scanned with OKEN Scanner

PROPRIETĂȚILE COLIGATIVE ALE SOLUȚIILOR

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 31

DETERMINAREA MASELOR MOLECULARE

Determinarea masei moleculare este de obicei una dintre primele experienţe care se încearcă asupra compuşilor necunoscuţi. Căile prin care se determină masele moleculare sînt variate, însă metodele utilizate în experienţa de faţă se bazează pe proprietăţile coligative ale soluţiilor. S-au menţionat şi alte metode pentru determinarea maselor moleculare, ca metoda lui Dumas, reacţiile de înlocuire şi analiza titrimetrică (Experienţele 5, 6 şi 8), însă există şi multe alte metode.

O proprietate coligativă este aceea care depinde în primul rînd de *numărul* de molecule angajate şi nu de natura lor. Volumul unui gaz la o temperatură şi presiune constante este un exemplu de proprietate coligativă, deoarece depinde într-o mare măsură numai de numărul de moli de gaz din sistem şi nu de felul gazului. În această experienţă se vor studia următoarele proprietăţi coligative ale soluţiilor unor substanţe nevolatile dizolvate :

1. Scăderea presiunii de vapori
2. Creşterea punctului de fierbere
3. Scăderea punctului de îngheţ.

Scăderea presiunii de vapori a unor substanţe dizolvate nevolatile

Cînd o substanţă nevolatilă este dizolvată într-un solvent, presiunea de vapori în echilibru a soluţiei rezultate este întotdeauna mai mică decît presiunea de vapori în echilibru a solventului pur. Această scădere a presiunii de vapori arată că există o tendinţă mai mică pentru moleculele de solvent să scape în fază de vapori în prezenţa unei substanţe dizolvate.

Experimental, s-a determinat că scăderea *relativă* a presiunii de vapori într-un interval de temperatură depinde numai de proporţia de molecule de substanţă dizolvată şi nu de natura substanţei dizolvate. Relaţia este cunoscută sub denumirea de *legea lui Raoult*, şi pentru o substanţă nevolatilă este :

$$\Delta P = P^0 - P_{sol}; \qquad \frac{\Delta P}{P^0} = \frac{P^0 - P_{sol}}{P^0} = X_{sol}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care P^0 este presiunea de vapori a solventului pur
P_{sol} — presiunea de vapori a soluției
ΔP — scăderea presiunii de vapori la o temperatură dată.

Concentrația substanței dizolvate se exprimă ca fracție molară X_{sol}. Relația este limitativă, adică este aplicabilă mai exact pentru soluții diluate.

Această proprietate a soluțiilor se poate folosi ca să se determine masa moleculară a substanței dizolvate, deoarece:

$$X_{sol} = \frac{n_{sol}}{n^0 + n_{sol}}$$

și

$$n^0 = \frac{w^0}{MW^0}; \quad n_{sol} = \frac{w_{sol}}{MW_{sol}}$$

în care n^0 este numărul de moli al solventului pur
n_{sol} — numărul de moli al substanței dizolvate.

În soluții foarte diluate, n_{sol} este neglijabil în raport cu n^0, astfel încît:

$$\frac{n_{sol}}{n^0 + n_{sol}} = \frac{n_{sol}}{n^0} = \frac{w_{sol}}{MW_{sol}} \cdot \frac{MW^0}{w^0}$$

Concentrația substanței dizolvate se exprimă convenabil prin molalitate, adică, numărul de moli de substanță dizolvată la 1 000 g de solvent:

$$m = \frac{w_{sol}\ (g_{sol})}{MW_{sol}\ (g_{sol}/mol_{sol})} \times \frac{1\,000\ (g_{solv}/kg_{solv})}{w^0\ (g_{solv})}$$

astfel încît expresia pentru scăderea relativă a presiunii de vapori devine:

$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{P^0 - P_{sol}}{P^0} = m \times \frac{MW^0}{1\,000}$$

Astfel, făcînd soluții de concentrație cunoscute, în g/g, se poate determina masa moleculară a substanței dizolvate dacă se pot măsura presiunea de vapori a solventului și a soluției. În practică, este greu să se măsoare exact diferențele relativ mici ale presiunii de vapori.

Creșterea punctului de fierbere determinată de substanțe dizolvate nevolatile

O consecință directă a scăderii presiunii de vapori este aceea că punctul de fierbere al soluției (adică temperatura la care presiunea de vapori a acesteia este egală cu presiunea atmosferică) este mai mare decît a solventului. Această creștere a punctului de fierbere este măsurată mai exact

Scanned with OKEN Scanner

cu o aparatură mai simplă decît aceea pentru scăderea presiunii de vapori şi de aceea este mai utilă pentru determinarea experimentală a maselor moleculare.

Relaţia între aceste două proprietăţi coligative se poate vedea grafic, deşi pentru deducerea aceleiaşi ecuaţii se pot folosi argumentele riguroase ale termodinamicii. Fig. 31-1 indică presiunea de vapori în funcţie de

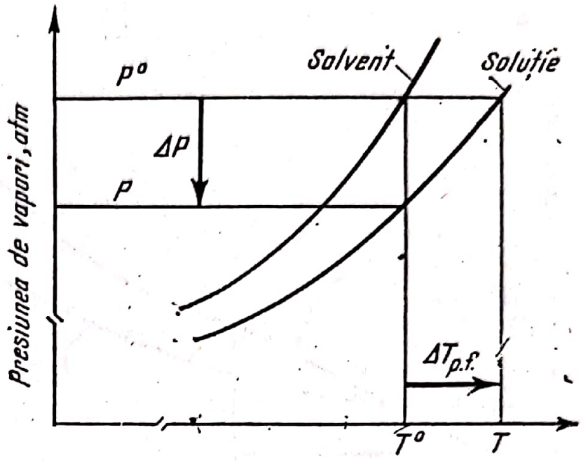


Fig. 31-1. Scăderea presiunii de vapori şi creşterea punctului de fierbere.

temperatură atît pentru solvent cît şi pentru soluţia de substanţă nevolatilă. Se va observa că curba soluţiei se găseşte sub curba solventului; scăderea presiunii de vapori la T^0, punctul de fierbere normal al solventului, este proporţional cu concentraţia. Astfel soluţia fierbe la o temperatură mai înaltă T.

Pentru o serie de soluţii diluate curbele presiunii de vapori sînt practic liniare şi paralele pentru un domeniu de temperaturi, astfel încît creşterea punctului de fierbere, $T_{p.f}$ este proporţională cu concentraţia:

$$T_{p.f} = T - T^0$$

$$\Delta T_{p.f.} = k\frac{P^0 - P_{sol}}{P^0} = kX_{sol} = km\frac{MW^0}{1000} = K_{p.f}m.$$

Aici $K_{p.f.}$ este constanta de creştere a punctului de fierbere molal, egală cu creşterea punctului de fierbere aşteptat pentru o soluţie avînd concentraţia o unitate molală. În adevăr, o astfel de soluţie va fi atît de concentrată încît va prezenta o abatere mare de la relaţia simplă. Constanta se evaluează experimental măsurînd creşterile punctului de fierbere al soluţiilor diluate de molalitate cunoscută, iar relaţia se aplică numai pentru soluţii diluate.

Scăderea punctului de congelare la substanţe dizolvate nevolatile

O altă consecinţă a scăderii presiunii de vapori este aceea că temperatura de congelare a unei soluţii este mai joasă decît aceea a solventului pur.

Scanned with OKEN Scanner

Relaţiile se pot demonstra grafic sau se pot deduce din consideraţii termodinamice.

Fig. 31-2 indică presiunea de vapori ca o funcţie a temperaturii pentru fiecare din formele solide sau lichide ale solventului şi pentru o soluţie de substanţe dizolvate nevolatile. Se va observa că curba vapori-

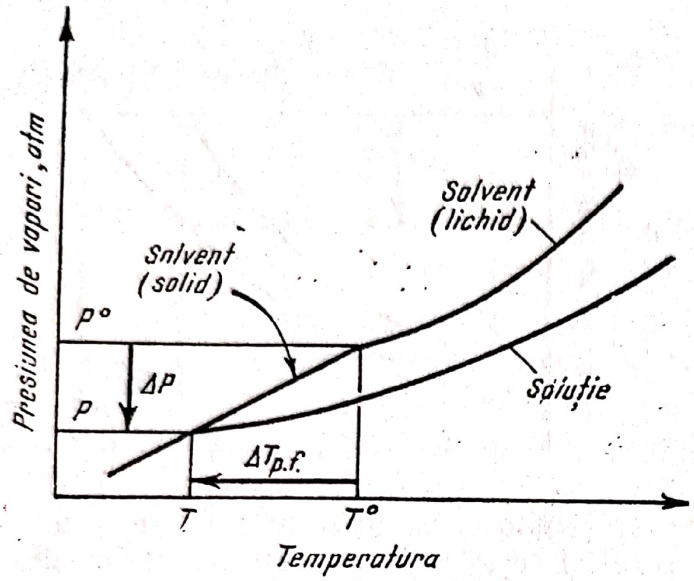


Fig. 31-2. Scăderea presiunii de vapori şi a punctului de congelare.

presiune pentru soluţii se găseşte sub aceea a solventului. Atît forma solidă cît şi cea lichidă a solventului au aceeaşi presiune de vapori la T^0 şi la această temperatură, într-un sistem închis, există următoarele echilibre :

$$\text{solv (l)} \rightleftarrows \text{solv (v)} \qquad \text{solv (s)} \rightleftarrows \text{solv (v)}$$

$$\text{solv (l)} \rightleftarrows \text{solv (s)}$$

Astfel, punctul de congelare (p.c.) al solventului într-un sistem închis este T^0.

Cînd o soluţie îngheaţă, solidul care se separă este solventul pur. Pe diagramă, solidul (solventul) şi lichidul (soluţia) au amîndouă aceeaşi presiune de vapori la temperatura T, şi la această temperatură într-un sistem închis vor exista următoarele echilibre :

$$\text{solv (sol)} \rightleftarrows \text{solv (v)} \qquad \text{solv (sol)} \rightleftarrows \text{solv (s)}$$

$$\text{solv (s)} \rightleftarrows \text{solv (v)}$$

T este astfel punctul de congelare al soluţiei într-un sistem închis. De fapt, de obicei congelarea se studiază într-un sistem deschis la presiune atmosferică, iar echilibrul în raport cu vaporii nu este stabilit. Efectul presiunii asupra echilibrului solid-solid este mic, totuşi şi T^0 şi T, temperaturi luate din diagrama vapori-presiune, diferă foarte puţin de temperaturile normale de congelare ale solventului şi soluţiei.

Relaţia între $T_{p.c.}$, scăderea punctului de congelare, şi concentraţia soluţiei se poate vedea uşor. Într-un interval mic de temperatură curbele

Scanned with OKEN Scanner

vapori-presiune pentru solventul solid şi lichid şi pentru soluţie sînt practic liniare, iar pentru o serie de soluţii diluate curbele sînt paralele cu acelea pentru solventul lichid. Scăderea presiunii de vapori la T^0, punctul de congelare normal al solventului este proporţional cu concentraţia. Din proprietăţile triunghiurilor asemenea se poate vedea că scăderea punctului de congelare este în schimb proporţională cu această scădere a presiunii de vapori. Deci pentru :

$$\Delta T_{p.c.} = T^0 - T$$

$$\Delta T_{p.c.} = k' \frac{P^0 - P_{sol}}{P^0}$$

$$\Delta T_{p.c} = k' X_{sol} = k' m \frac{MW^0}{1\,000} = K_{p.c.} \cdot m.$$

Aici $K_{p.c}$ este constanta de scădere a punctului de congelare molal, egal cu scăderea punctului de congelare aşteptat pentru o soluţie de concentraţie egală cu o unitate molală, însă în ceea ce priveşte creşterea punctului de fierbere relaţia se poate aplica numai pentru soluţiile diluate.

PROCEDEUL I. SCĂDEREA PRESIUNII DE VAPORI

Se curăţă şi se usucă în etuvă două bucăţi de ţeavă de sticlă fiecare de 40 cm lungime şi 10 mm diametru interior. Se închide capătul fiecărui tub cu un dop plastic şi se fixează tuburile vertical, unul lîngă altul, cu capetele deschise abia să atingă fundul unui pahar de 250 ml capacitate, conţinînd 150 ml mercur (fig. 31-3).

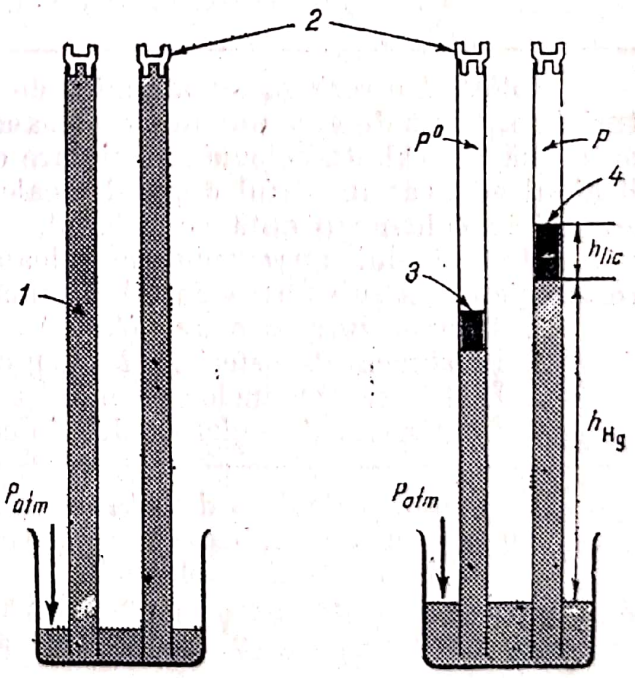


Fig. 31-3. Aparat pentru determinarea presiunii de vapori :
1 – mercur ; *2* – capace plastice ; *3* – solvent (eter) ; *4* – soluţie de naftalină în eter.

Scanned with OKEN Scanner

Folosind o seringă hipodermică curată şi uscată se extrage aerul complet din fiecare tub astfel încît coloanele să fie complet umplute cu mercur. Verificarea pentru neetanşeitate se face lăsînd aparatul să stea cîteva minute, apoi se notează orice modificări de nivel al mercurului.

MĂSURI DE PREVEDERE

Vaporii de mercur sînt nocivi.

Atunci cînd nu se foloseşte, mercurul lichid trebuie păstrat acoperit. Pentru recipientele de mercur, se folosesc tăvi astfel încît orice cantitate de mercur risipit va fi reţinută în tavă. Dacă totuşi se risipeşte, mercurul se curăţă imediat folosind capcane şi pompe de scurgere, speciale în acest scop. Nu se va arunca mercurul la canalizare.

Se prepară o soluţie de naftalină $C_{10}H_8$ în eter. Se cîntăreşte exact un balon cotat curat şi uscat de 10 ml prevăzut cu dop de cauciuc. În cursul cîntăririi, balonul se manipulează cu o cîrpă curată.

Se introduc 0,4 — 0,6 g naftalină pură în balon şi se recîntăreşte precis balonul şi dopul.

Folosind eter ca solvent, se dizolvă naftalina în balon şi se aduce balonul la semn. Se astupă balonul şi se amestecă bine soluţia. Se recîntăreşte balonul şi soluţia, exact.

MĂSURI DE PREVEDERE

Eterul este foarte volatil şi foarte inflamabil.

Nu trebuie să existe nici o sursă de foc pe masa de lucru.

Folosind o seringă hipodermică de 2 ml, se vor injecta cîteva picături de solvent de eter pur într-o coloană şi cîteva picături de soluţie de naftalină în cealaltă coloană. În fiecare caz se pune o mică cantitate din lichidul adecvat în vîrful dopului moale şi se va asigura nepătrunderea aerului în coloană o dată cu lichidul.

Cînd nivelul mercurului în coloană este constant se măsoară şi se înregistrează sub formă de tabel următoarele date :

1. Temperatura camerei (t, °C)
2. Presiunea atmosferică (P_{atm}, mm Hg)
3. Înălţimea coloanelor de mercur (h_{Hg}, mm)
4. Înălţimea coloanelor de lichid deasupra mercurului (h sau l, mm)

Să se calculeze densitatea soluţiei de naftalină. Se va aprecia sau se va determina experimental densitatea solventului eteric.

Din înălţimile coloanelor de mercur şi de lichid, densităţile lichidelor şi presiunea barometrică se vor calcula presiunile de vapori ale eterului pur şi ale soluţiei de naftalină la o temperatură dată.

Scanned with OKEN Scanner

Folosind legea lui Raoult să se calculeze masa moleculară a naftalinei dizolvate. Se va compara această valoare cu valoarea calculată din formula moleculară şi se vor discuta diferenţele între ambele valori.

PROCEDEUL II. CREŞTEREA PUNCTULUI DE FIERBERE

Punctul de fierbere al unei soluţii depinde foarte mult de concentraţia soluţiei. Dacă soluţia unei substanţe dizolvate nevolatile se aduce la fierbere, vaporizarea solventului duce la creşterea continuă a concentraţiei soluţiei astfel încît soluţia fierbe într-un interval de temperaturi în continuă creştere.

În această experienţă, o soluţie de naftalină în tetraclorură de carbon ca solvent, se aduce la fierbere, se înregistrează temperatura, şi se determină după aceea compoziţia soluţiei. Se va compara temperatura punctului de fierbere a soluţiei cu aceea a solventului pur.

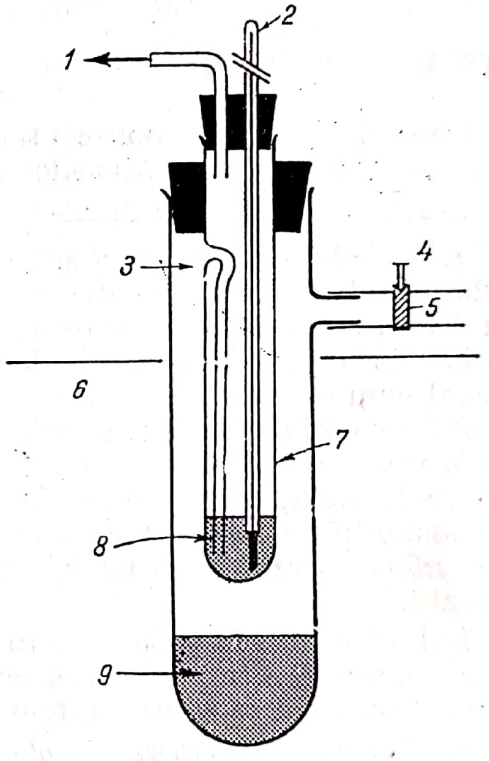


Fig. 31-4. Aparat pentru determinarea punctului de fierbere:
1 — deschidere; *2* — termometru; *3* — tub exterior; *4* — clemă; *5* — tubulură; *6* — baie de apă fierbinte; *7* — tub interior; *8* — soluţie de tetraclorură de carbon; *9* — solvent tetraclorură de carbon.

Aparatul, reprezentat în fig. 31-4, constă din două tuburi concentrice; tubul interior conţine lichidul al cărui punct de fierbere trebuie determinat, iar tubul exterior conţine solventul pur. Ansamblul este fixat vertical într-o baie de încălzire avînd braţul lateral al tubului exterior închis cu o clemă.

Cînd solventul din tubul exterior fierbe, vaporii trec în tubul interior şi mai întîi condensează. Eventual, căldura dimprejur va determina

Scanned with OKEN Scanner

de asemenea fierberea lichidului din tubul interior. Vaporii din tubul interior ies prin tubul special prevăzut. În timp ce fierberea continuă, se atinge o stare constantă cînd cantitatea de vapori de solvent care ies din tubul interior este compensată exact de vaporii de solvent care intră din tubul exterior, rezultînd în tubul interior o concentrație constantă a soluției. De asemenea și temperatura va fi constantă. Pentru a determina masa moleculară a substanței diluate, fierberea trebuie oprită în această stare fixă și să se determine concentrația soluției.

Se curăță, se clătește cu acetonă și se usucă în etuvă două tuburi care completează aparatul. Se închide gura și mica deschidere laterală a tubului interior cu dopuri curate, se scoate prin alunecare inelul mare de cauciuc utilizat să se fixeze tubul interior în tubul exterior, și se cîntărește exact acest ansamblu de tub interior. Se păstrează dopurile care au servit la închiderea orificiilor. Ele vor fi necesare cînd ansamblul tubului interior se va recîntări la sfîrșitul experienței.

MĂSURI DE PREVEDERE

Tetraclorura de carbon este foarte toxică. Se va lucra sub nișă și se va evita inhalarea vaporilor de CCl_4.

---

1. *Punctul de fierbere al solventului pur.* În tubul exterior se introduc 25 ml tetraclorură de carbon și cîteva bile de fierbere și 10 ml tetraclorură de carbon în tubul interior. Se aranjează o baie de apă, folosind un pahar de 600 ml, se aduce apa la fierbere pe un bec de gaz. Se montează aparatul cum este indicat în fig. 31-4, cu termometrul la locul său. Cînd apa fierbe se stinge flacăra gazului și se cufundă aparatul în baie. Cînd tetraclorura de carbon din tubul exterior începe să fiarbă, se închide tubulura laterală, cu o clemă. Se va nota periodic temperatura și cînd este constantă se înregistrează, cu o exactitate de 0,01°C. Lichidul din tubul interior trebuie să fiarbă cînd se stabilește această temperatură constantă.

Îndată ce s-a înregistrat temperatura, se îndepărtează clema de pe tubulura laterală a tubului exterior (*de ce?*); apoi se scoate ansamblul tubului interior și se răcește într-o baie de apă rece.

2. *Punctul de fierbere al soluției.* Se golesc tuburile, se clătesc cu tetraclorură de carbon și se introduc 25 ml tetraclorură de carbon proaspătă în tubul exterior. Pe un pătrat mic de hîrtie netedă și curată, se cîntăresc exact 1,0 pînă la 1,2 g naftalină. Se trece toată naftalina în tubul interior al aparatului și se dizolvă în 10 ml tetraclorură de carbon.

Se montează aparatul ca și mai înainte și se determină temperatura punctului de fierbere al soluției. Îndată ce s-a citit temperatura, fierberea trebuie să fie terminată; se îndepărtează imediat clema de pe tubul lateral al tubului exterior se scoate ansamblul tubului interior, se răcește repede într-o baie de apă rece.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd ansamblul tubului interior este la temperatura camerei, se scoate dopul care conţine termometrul asigurîndu-ne totodată că nu s-a pierdut nimic din soluţie. Se închid deschiderile tubului cu dopurile utilizate la cîntărirea iniţială, se şterge exteriorul tubului cu o cîrpă curată şi se cîntăreşte precis.

Să se calculeze greutatea solventului din tubul interior.

Tetraclorura de carbon ca solvent prezintă o creştere a punctului de fierbere molal de 5,03°C. Din creşterea punctului de fierbere determinată experimental, să se calculeze molalitatea soluţiei de naftalină. Apoi din greutatea naftalinei şi greutatea solventului, să se calculeze masa moleculară a naftalinei. Să se compare această valoare cu aceea din formula moleculară şi să se discute diferenţele dintre cele două valori.

PROCEDEUL III. SCĂDEREA PUNCTULUI DE CONGELARE

1. *Neelectroliţi.* Masa moleculară a naftalinei se poate determina măsurînd scăderea punctului de congelare a unei soluţii de naftalină într-un solvent adecvat. Camforul este un solvent deosebit de bun pentru această determinare pentru că prezintă o scădere a punctului de congelare molală relativ mare, de 39,2°C. Comportarea la care trebuie să ne aşteptăm cu privire la congelare este arătată în fig. 31-5, unde este indicată temperatura

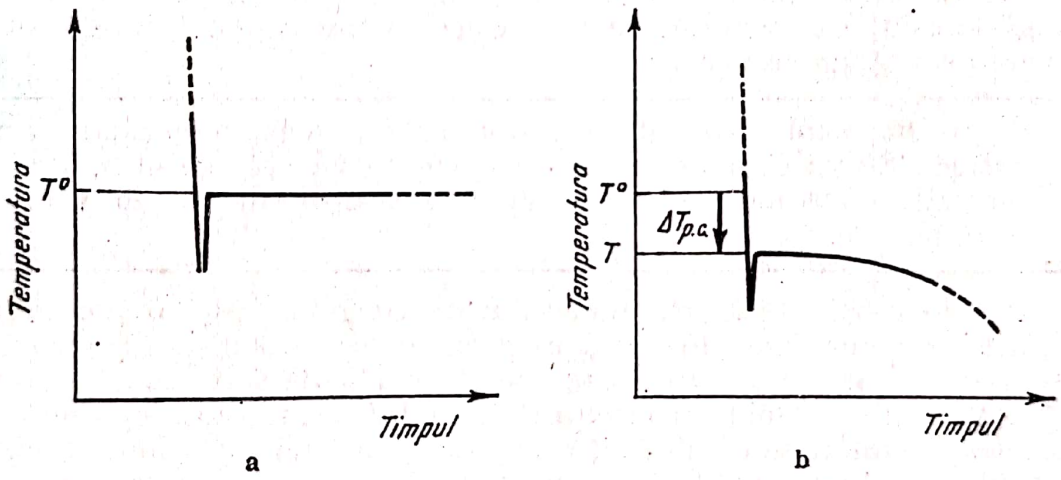


Fig. 31-5. Curbele de răcire arată comportarea la punctul de congelare : *a* — cu camfor pur ; *b* — cu soluţie de naftalină în camfor.

în funcţie de timpul de răcire atît pentru soluţie cît şi pentru solventul pur. În general, lichidele se vor subrăci într-o măsură oarecare, însă cînd are loc cristalizarea, are loc un salt scurt de temperatură pînă la punctul de congelare. Se va observa că camforul va congela la o temperatură net definită, T^0, în timp ce soluţia începe să congeleze la temperatura T, şi continuarea congelării cere o scădere în continuare a temperaturii (*de ce?*).

Scanned with OKEN Scanner

Se fixează cu cleme un tub de 25 × 150 mm ca să stea în poziție verticală. Se introduce o eprubetă de 15 × 150 mm în interiorul tubului mai larg, menținîndu-l pe loc cu un dop de plută. Cele două eprubete nu trebuie să se atingă. Se cîntăresc exact 4,5 pînă la 5,0 g camfor și se introduc în tubul interior. Camforul trebuie să fie mărunțit. Se introduc agitatorul de sîrmă îndoită și un termometru prin dopul de plută prevăzut cu două găuri în eprubeta interioară.

Acum se va topi camforul încălzind cu atenție tubul exterior. Flacăra trebuie mișcată tot timpul în jurul bazei eprubetei; nu se va lăsa becul să stea nemișcat sub tub; nu se va încălzi peste 200°C.

Apoi se îndepărtează flacăra și se agită camforul topit, în mod constant. Periodic se va înregistra temperatura. Punctul de congelare va fi marcat de apariția unei tulbureli datorită formării a numeroase cristale mici. Și această temperatură trebuie să rămînă constantă. Se notează această temperatură cu o precizie de 0,1°C. Se încălzește tubul pînă cînd camforul se topește; se repetă procedeul pentru a verifica primul rezultat. Apoi se ridică termometrul astfel încît nivelul bulbului să fie exact deasupra suprafeței camforului.

Se cîntăresc exact 0,25 — 0,3 g naftalină. Se trece întreaga cantitate de naftalină în camfor și se încălzește cu grijă pînă cînd conținutul se topește. Se trage flacăra și se continuă agitarea. Se înregistrează temperatura la care au apărut primele cristale solide (s-a tulburat). Se repetă procedeul pentru a verifica rezultatele.

Se cîntăresc exact 0,25 — 0,3 g suplimentare de naftalină și se adaugă la soluția de camfor. Se repetă determinarea punctului de congelare cum s-a făcut mai sus.

Din rezultatele obținute se va calcula masa moleculară a naftalinei. Se va compara valoarea obținută cu valorile obținute prin celelalte două metode. Se va discuta care din metode dă rezultate mai precise.

---

2. *Electroliți.* Scăderea punctului de congelare este o proprietate coligativă care depinde de numărul particulelor de substanță dizolvată în soluție. Nu are importanță dacă aceste particule sînt atomi sau ioni. Astfel, pentru electroliți, concentrația analitică nu este reprezentarea concentrației diferitelor substanțe dizolvate, deoarece are loc disocierea substanței dizolvate. Scăderea punctului de congelare este dată de:

$$\Delta T_{\text{p.c.}} = K_{\text{p.c}} m \cdot i$$

în care numărul de moli i este numărul de substanțe dizolvate formate dintr-o „moleculă" de electrolit dizolvat.

În cazul electroliților puternici, disocierea este completă:

$$KNO_3 \xrightarrow{H_2O} K^+ (aq) + NO_3^- (aq) \qquad i = 2$$

$$Na_2SO_4 \xrightarrow{H_2O} 2Na^+ (aq) + SO_4^{2-} (aq) \qquad i = 3$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru electroliţii slabi, disocierea este incompletă şi echilibrul se stabileşte în soluţie. Valoarea aparentă a lui i depinde de gradul de disociere a electrolitului. Pentru o soluţie de acid acetic de molalitate m şi grad de disociere α, concentraţia fiecărei substanţe la echilibru este :

$$CH_3COOH \xrightarrow{H_2O} CH_3COOH\ (aq)]$$

$$CH_3COOH\ (aq) \rightleftarrows H^+\ (aq) + CH_3CO_2^-\ (aq)$$

$$m\,(1-\alpha) \qquad m\alpha \qquad m\alpha$$

Astfel concentraţia totală a oricărei substanţe dizolvate este :

$$m\,(1-\alpha) + m\alpha + m\alpha = m\,(1+\alpha)$$

şi atunci

$$i = 1 + \alpha$$

$$\Delta T_{p.c.} = K_{p.c.}\, m\,(1+\alpha)$$

Să se determine punctul de congelare al apei (solvent pur) şi acela al soluţiei de electrolit dată de concentraţia sa iniţială şi apoi, după diluare la jumătate şi la un sfert, concentraţia iniţială. Se va da molalitatea soluţiei necunoscute ; trebuie să se determine numai valoarea lui i.

Se aşază aparatul aşa cum se indică în fig. 31-6. Termometrul gradat între -5 şi $+5$°C cu diviziunile din 0,1 în 0,1°C se prinde rigid cu o clemă pentru a se menţine. Se vor evalua toate citirile de temperatură cu o precizie de 0,01°C. Se introduc aproximativ 25 ml de lichid de studiat într-o eprubetă de 25 × × 150 mm. Se închide eprubeta cu un dop de plută cu două orificii ; printr-unul trece un agitator, care se fixează cu atenţie pentru a fi în poziţie verticală şi se ridică astfel încît termometrul să treacă liber prin cel de-al doilea orificiu iar bulbul să se scufunde în lichid.

Se prepară o baie de congelare, amestecîndu-se o parte de sare cu şapte părţi gheaţă pisată într-un pahar de 600 ml. Se adaugă o cantitate mică de apă rece şi se agită. Temperatura în baie trebuie să fie de aproximativ -8°C ; dacă este mai mică, se mai adaugă sare. Se ridică baia astfel încît să înconjoare eprubeta.

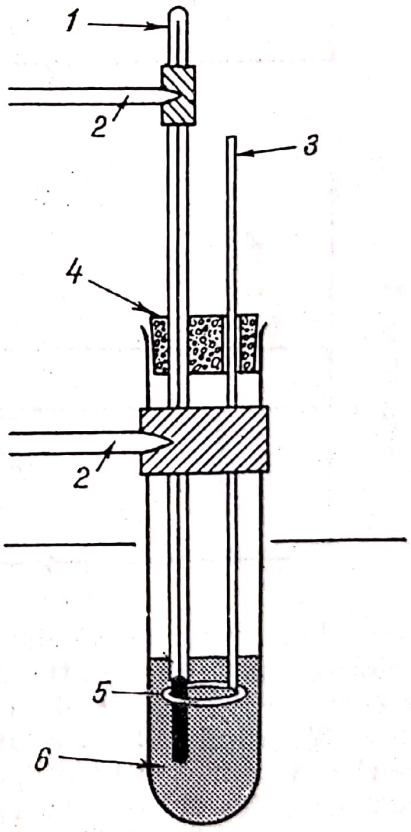


Fig. 31-6. Aparat pentru determinarea temperaturii de congelare :

1 — termometru ; *2* — cleme ; *3* — agitator ; *4* — dop de plută ; *5* — baie de congelare ; *6* — soluţie.

Scanned with OKEN Scanner

Se agită continuu tot timpul răcirii lichidului şi se citeşte periodic temperatura. Lichidul se va subrăci, probabil, puţin, însă cînd va începe cristalizarea, temperatura va creşte repede.

Îndată ce a început cristalizarea se îndepărtează baia de congelare, se lasă aerul avînd temperatura camerei să circule în jurul eprubetei. Sistemul se agită în continuare, şi periodic se citeşte şi se înregistrează temperatura pînă cînd creşte cu cel puţin 2° peste punctul cînd topirea este completă.

Se trasează un grafic temperatură-timp pentru fiecare concentraţie a electrolitului studiat ca şi pentru apă (solventul pur). Curbele de răcire-încălzire trebuie să aibă forma indicată în fig. 31-7.

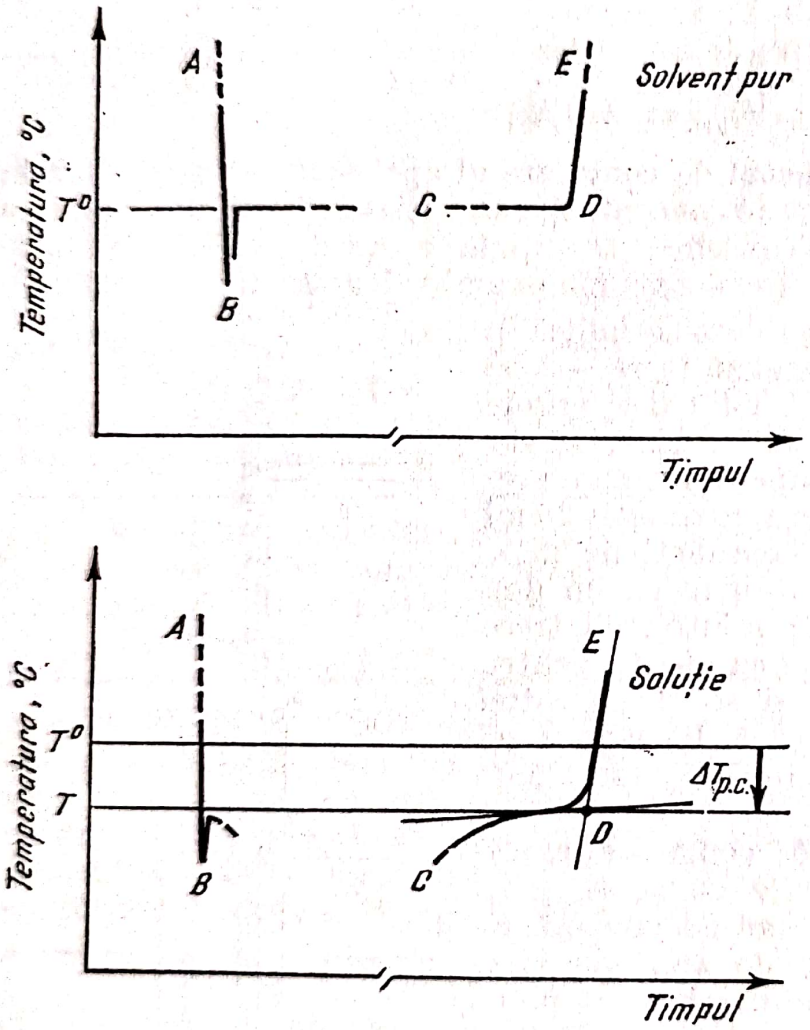


Fig. 31-7. Curbele de răcire-încălzire indică comportarea la congelare-topire :

AB — lichid subrăcit ; *B* — punctul în care începe cristalizarea ; *C* — punctul în care sistemul este îndepărtat de pe baie ; *CD* — substanţă pură, temperatura rămîne constantă pînă cînd solidul s-a topit complet ; soluţia, topirea într-un interval de temperaturi, baza soluţiei are aceeaşi compoziţie ca şi soluţia originală cînd ultima urmă de solid s-a topit, adică la intersecţia celor două braţe ale curbelor *CD* şi *DE* în punctul *D* ; *DE* tot solidul topit şi soluţia se încălzeşte la temperatura camerei.

Din grafic se vor determina punctele de congelare şi scăderea punctelor de congelare pentru fiecare soluţie de electrolit studiat. Se trasează o curbă $T_{p.c.}$ funcţie de concentraţia molală (inclusiv $T_{p.c.} = 0$ pentru $m = 0$). Admiţînd că relaţia este liniară, să se determine din înclinarea curbei valoarea pentru i. Scăderea molală a punctului de congelare în apa ca solvent este de 1,86°C.

Scanned with OKEN Scanner

ANALIZA CALITATIVĂ

Scanned with OKEN Scanner

Experienţa 32

METODE DE ANALIZĂ CALITATIVĂ

Cunoaşterea reacţiilor chimice ale elementelor în soluţie este necesară pentru studiul chimiei anorganice. O metodă convenabilă pentru studiul acestor reacţii se bazează pe schema „analizei calitative" prin care se pot separa grupele de ioni şi apoi se pot identifica.

Schema, cum este prezentată în cartea de faţă, nu este în nici un caz o schemă generală după care să se identifice constituenţii elementari prezenţi într-un compus necunoscut. Schema se ocupă numai de *soluţii* şi nu s-a prevăzut nimic pentru a se rezolva foarte dificila problemă a introducerii unui element necunoscut în soluţie. Schema acoperă 22 elemente, şi fiind cele mai obişnuite au fost special alese pentru *comoditatea* cu care se pot separa repede şi identifica unul în prezenţa celuilalt. Chimia acestor elemente este mai mult sau mai puţin reprezentativă, toate aceste elemente sînt metalice sau au o comportare apropiată de a metalelor. Această schemă va îngădui prezenţa unui număr de anioni comuni (de exemplu, a fosfaţilor), care însă vor interfera în cazul separării cu ionii metalici prin complexare.

În această schemă se aplică două metode experimentale ale chimiei şi anume:

1. Se iau soluţii *cunoscute* care cuprind *toate* elementele şi se lucrează după indicaţii.

2. Se iau soluţii *necunoscute* care conţin numai *unele* elemente şi se lucrează după indicaţii, pentru identificarea ionilor.

Problema majoră în lucrările experimentale care urmează este de a adopta metoda „cărţii de bucătărie" cu măsuri şi amestecări de reactivi, respectînd punct cu punct, indicaţiile prescrise.

Oricare ar fi metoda, fie pentru soluţii cunoscute sau necunoscute, accentul trebuie să cadă pe chimie. *Fiecare treaptă din experienţă trebuie gîndită, apoi scrise ecuaţiile sale corespunzătoare, înainte de a trece la treapta următoare.*

Chimia este destul de complicată, trecînd prin toate echilibrele de acizi-baze, complecşi şi reacţii redox. O încercare de a se rezuma unele din acestea s-a făcut prin tabelele şi discuţiile care urmează.

Scanned with OKEN Scanner

Alcătuirea grupelor

Tabelul 32-1 prezintă elementele şi stările de oxidare întîlnite în schema de separare.

Tabelul 32-1.

Na +1	Mg +2											Al +3		
K +1	Ca +2				Cr +3	Mn +2 +3	Fe +2 +3	Co +2	Ni +2	Cu +2	Zn +2			As +3 +5
	Sr +2									Ag +1	Cd +2		Sn +2 +4	Sb +3 +5
	Ba +2										Hg +1 +2		Pb +2	Bi +3

Notă: Stările de oxidare sînt acelea care se întîlnesc în mod normal la separări; nu sînt date stările de oxidare care se folosesc la identificări de Mn (+7), Cr (+6).

Tabelul 32-2 prezintă schema separării pe grupe. Pe bază de precipitare *selectivă*, elementele sînt împărţite în *cinci* grupe mari:

Tabelul 32-2. Separarea pe grupe

Grupa I *Soluţie de* HCl *diluat*:
$\underline{AgCl}$, $\underline{Hg_2Cl_2}$ $(\underline{PlCl_2})$[1)]

Grupa II *Soluţie acidă de sulfuri*:
$\underline{PbS}$[1)], $\underline{Bi_2S_3}$, $\underline{CuS}$, $\underline{CdS}$, $\underline{HgS}$, $\underline{As_2S_3}$, $\underline{Sb_2S_3}$, $\underline{SnS}$ şi $\underline{SnS_2}$

Grupa III *Soluţie bazică de sulfuri*:
$\underline{Al(OH)_3}$, $\underline{Cr(OH)_3}$, $\underline{ZnS}$, $\underline{FeS}$, $\underline{MnS}$, $\underline{CoS}$, $\underline{NiS}$

Grupa IV *Soluţie bazică de carbonaţi*:
$\underline{BaCO_3}$, $\underline{CaCO_3}$, $\underline{SrCO_3}$

Grupa V *Grupa solubilă*
Mg (II), Na (I), K (I)

[1)] Pb (II) apare atît în grupa I cît şi în grupa II, deoarece $PbCl_2$ este relativ solubilă. Dacă $PbCl_2$ precipită în grupa I, PbS va precipita în grupa II, însă poate precipita PbS fără să apară $PbCl_2$ în grupa I.

Grupa I este alcătuită din elemente care formează cloruri insolubile în soluţie de acid clorhidric diluat.

Grupa II constă din substanţe care formează sulfuri insolubile în soluţii de acid clorhidric diluat.

Scanned with OKEN Scanner

Grupa III constă din substanţe care formează sulfuri insolubile în soluţii bazice.

Grupa IV constă din substanţe care formează carbonaţi şi hidroxizi insolubili.

Grupa V constă din substanţe solubile care nu s-au precipitat în celelalte grupe.

Separarea se poate face numai dacă se realizează în ordinea prescrisă; de exemplu dacă o soluţie necunoscută este făcută bazică şi se adaugă o sulfură ca să precipite grupa III, vor precipita şi elementele grupei I şi II.

O dată ce s-a realizat separarea grupelor principale, grupele individuale se subîmpart mai departe şi se fac teste de confirmare pentru a se identifica elementele din cadrul grupei respective.

Comportarea ionilor în schemă faţă de diverşii reactivi este arătată în tabelele 32-3, 32-4 şi 32-5.

Hidroxizii (tabelul 32-3). Majoritatea ionilor din schemă cu excepţia ionilor metalelor alcaline, metalelor alcalino-pământoase şi ale arse-

Tabelul 32-3.

Na $+1$	Mg $+2^a$											Al $+3^{a,b}$		
K $+1$	Ca $+2^a$				Cr $+3^{a,b}$	Mn $+2^a$	Fe $+2^a$ $+3^a$	Co $+2^a$	Ni $+2^a$	Cu $+2^a$	Zn $+2^{a,b}$			As $+3^{a,b}$ $+5^{a,b}$
	Sr $+2$									Ag $+1^a$	Cd $+2^a$		Sn $+2^{a,b}$ $+4^{a,b}$	Sb $+3^{a,b}$ $+5^{a,b}$
	Ba $+2$										Hg $+1^a$ $+2^a$		Pb $+2^{a,b}$	Bi $+3^a$

a) substanţele precipită cu NaOH. Nu implică precipitatul cu hidroxid; de exemplu:

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow \underline{Hg_2(OH)_2} \rightarrow Hg + HgO + H_2O$$

b) Substanţe solubile în exces de NaOH; hidroxicomplecşi.

nului vor reacţiona cu NaOH şi vor da precipitate. Unii hidroxizi formaţi vor reacţiona mai departe cu excesul de hidroxid dînd complecşi solubili în hidroxid; de exemplu:

$$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \underline{Al(OH)_3}$$

$$\underline{Al(OH)_3} + OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^-$$

Scanned with OKEN Scanner

Hidroxizii care prezintă o comportare amfoteră de acest fel sînt Al (III), Cr (III), Pb (II), Sb (III) şi Sb (V), Sn (II) şi Sn (IV) şi Zn (II).

Amoniacul (tabelul 32-4). Amoniacul în soluţie apoasă este o bază slabă, capabilă să formeze un număr de precipitate de hidroxizi, însă şi complecşi solubili cu amine. Comportarea ionilor este diferită, în funcţie de comportarea faţă de NaOH:

1. Amoniacul nu va produce o concentraţie mare de ioni OH^- necesară pentru formarea unor hidroxizi-complecşi solubili.

2. Unii dintre hidroxizii formaţi iniţial cu amoniacul se vor redizolva în prezenţa unui exces de NH_3 sub formă de aminocomplecşi; de exemplu:

$$Cu^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \underline{Cu(OH)_2}$$

$$\underline{Cu(OH)_2} + 4NH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-$$

Substanţele care manifestă tendinţă să formeze amine complexe solubile sînt Ag(I), Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II).

Tabelul 32-4.

Na +1	Mg +2											Al $+3^c$		
K +1	Ca +2				Cr $+3^{b,c}$	Mn $+2^b$	Fe $+2^b$ $+3^b$	Co $+2^b$	Ni $+2^b$	Cu $+2^{a,b}$	Zn $+2^b$			As $+3^{a,c}$ $+5^{a,c}$
	Sr +2									Ag $+1^{a,b}$	Cd $+2^{a,b}$		Sn $+2^{a,c}$ $+4^{a,c}$	Sb $+3^{a,c}$ $+5^{a,c}$
	Ba +2										Hg $+1^{a,c}$ $+2^{a,c}$		Pb $+2^{a,b}$	Bi $+3^{a,b}$

a) Formează precipitate cu baze tari (NH_3).

b) Substanţe solubile în exces de NH_3; amine complexe.

Sulfurile (tabelul 32-5). Există o similaritate distinctă între comportarea unui element faţă de hidroxid şi comportarea sa cu sulfură. Cu excepţia Hg (II) şi a Zn (II) elementele care dau hidroxizi insolubili dau de asemenea şi sulfuri insolubile, iar acele substanţe care dau hidroxizi suficient de acizi ca să se dizolve în exces de bază, dau de asemenea sulfuri, care se dizolvă în prezenţa unei concentraţii mari a ionului sulfură.

Cînd se separă ca sulfuri, selectivitatea se realizează reglînd concentraţia ionului sulfură în soluţie. Acest lucru se realizează saturînd soluţia

cu H_2S gazos (fie direct, fie folosind tioacetamida) şi stabilind o concentraţie a H_2S dizolvat în soluţie, concentraţie care este relativ constantă şi independentă de aciditate. H_2S dizolvat este un acid slab şi se ionizează :

Tabelul 32-5.

Na +1	Mg +2											Al +3[a]		
K +1	Ca +2				Cr +3[a]	Mn +2[a]	Fe +2[a] +3[a]	Co +2[b]	Ni +2[b]	Cu +2[b]	Zn +2[b]			As +3 +5
	Sr +2									Ag +1[a,b]	Cd +2[a,b]		Sn +2[a] +4[a]	Sb +3[a] +5[a]
	Ba +2										Hg +1[a] +2[b]		Pb +2[a]	Bi +3[a]

a) Precipită ca sulfuri în soluţie acidă.
b) Precipită ca sulfuri sau hidroxizi în soluţie bazică.
c) Solubil în soluţii bazice tari de sulfură, ca sulfură sau hidroxicomplex.

$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \quad K_a^1 = 1 \times 10^{-7} \text{ la } 25°C$$

$$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+ \quad K_a^2 = 1 \times 10^{-14} \text{ la } 25°C$$

Concentraţia H_2S dizolvat într-o soluţie saturată cu gaz la 1 atm este de circa 0,1 M. Concentraţiile HS^- şi S^{2-} în echilibru cu acest H_2S sînt în funcţie de aciditate.

*p*H	$[H^+]$	$[H_2S]$	$[HS^-]$	$[S^{2-}]$
0	10^0	10^{-1}	10^{-8}	10^{-22}
1	10^{-1}	10^{-1}	10^{-7}	10^{-20}
3	10^{-3}	10^{-1}	10^{-5}	10^{-16}
5	10^{-5}	10^{-1}	10^{-3}	10^{-12}
7	10^{-7}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-8}

Dacă o sulfură precipită sau nu, aceasta va depinde atît de concentraţia metalului cît şi de concentraţia ionilor sulfură. Astfel, pentru o sulfură tipică :

$$Pb^{2+} + S^{2-} \longrightarrow PbS ; \quad K_{p.s} = 1 \times 10^{-28}$$

iar precipitarea va avea loc numai dacă concentraţiile la amestecare sînt :

$$[Pb^{2+}]\ [S^{2-}] \geqslant K_{p.s.}$$

Scanned with OKEN Scanner

În schema de analize, concentrațiile ionilor metalelor înainte de precipitare sînt de circa 10^{-2} M. Pentru a iniția precipitarea PbS va fi necesar ca $[S^{2-}] \geqslant 10^{-26}$ (calculat); cu cît este mai mare concentrația ionilor de sulfură cu atît este mai completă precipitarea.

Produsele de solubilitate ale unui număr de sulfuri sînt prezentate în continuare. Ordinea în care sînt enumerate este ordinea experimentală în care s-a găsit că precipită sulfurile respective dintr-o soluție, cînd aciditatea acestei soluții descreşte continu.

Creşterea uşurinței la precipitare ↑		Produsele de solubilitate la temperatura camerei
	HgS	10^{-54}
	CuS	10^{-0}
	CdS	10^{-28}
	PbS	10^{-28}
	ZnS	10^{-25}
	CoS	10^{-27}
	NiS	10^{-27}
	FeS	10^{-22}

Calculele simple pentru produsul de solubilitate arată că ZnS este în afara ordinii pe această listă, din punctul de vedere al precipitării şi aceleaşi calcule indică că *toate* aceste sulfuri *trebuie* să precipite în grupa II-a! Asemenea calcule nu cuprind însă efectul de complexare al ionului metalic cu clorul prezent în separările de grupă, fapt care întîrzie precipitarea tuturor ionilor pînă la diferite grade şi această complexare este partea esențială în separarea grupei a II-a de grupa a III-a.

Metode de analiză calitativă

Schema de analiză este stabilită pentru utilizarea de volume mici de soluție şi reacțiile se vor face în mod normal în eprubete mici (13 × 100 mm) sau în tuburi de centrifugă de 10 ml. Reactivii se măsoară simplu, cu pipete medicinale mici (1 ml ≈ 20 picături).

Curățirea. Curățirea este esențială pentru obținerea de rezultate corecte. Multe din reacții sînt sensibile şi contaminarea poate duce la concluzii eronate.

Toate aparatele trebuie să fie bine curățate cu peria şi detergent, apoi clătite bine cu apă de la robinet şi la sfîrşit clătite de cîteva ori cu apă distilată. Pipetele medicinale şi vergelele de agitare trebuie curățate şi clătite cu grijă şi ținute în apă distilată. Trebuie avut grijă ca pompele de cauciuc ale pipetelor medicinale să nu se contamineze prin tragerea reactivului în pompă.

Încălzirea. Multe reacții se realizează la temperaturi ridicate. Acest lucru se realizează cel mai simplu punînd eprubeta într-un pahar cu apă la fierbere, cum se arată în fig. 32-1. În general nu este necesar să se încălzească eprubetele sau vasele de reacție pe flacără deschisă.

Centrifugarea este metoda cea mai convenabilă pentru separarea precipitatului de soluție. Tubul care conține soluția care trebuie centri-

Scanned with OKEN Scanner

fugată se pune în centrifugă şi un tub similar care conţine un volum egal de apă se pune în suportul exact opus ca să servească drept contragreutate. Dacă centrifuga nu este echilibrată în felul acesta, va vibra la funcţionare, şi dacă acest lucru are loc se opreşte imediat centrifuga şi se recchilibrează tuburile.

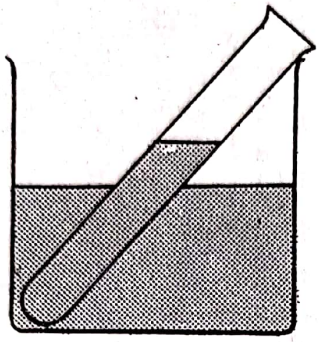


Fig. 32-1. Încălzirea eprubetei într-un pahar cu apă fierbinte.

După 30 s—1 min de funcţionare normală, se lasă centrifuga să revină în repaus în mod lin fără frînare. Tubul din centrifugă cu precipitatul depus este gata de a fi decantat.

Decantarea. După centrifugare, lichidul de deasupra se poate îndepărta de pe precipitat, după cum se arată în fig. 32-2. Trebuie avut

Fig. 32-2. Îndepărtarea lichidului supernatant.

grijă să se evite afînarea sau aspirarea precipitatului. Lichidul de deasupra se transvazează într-o altă eprubetă pentru tratare mai departe. În laborator această operaţie se numeşte *decantare*.

Spălarea precipitatelor. Dacă este necesar să se spele precipitatul după ce a fost îndepărtat lichidul de deasupra, acest lucru se realizează cel mai convenabil în tubul de centrifugă. Lichidul de spălare se adaugă direct peste precipitatul rămas în tub, apoi precipitatul şi lichidul de spălare se agită pînă la dispersare completă. Soluţia se centrifughează din nou şi lichidul de spălare se îndepărtează. Operaţia de spălare se repetă de cîte ori este nevoie.

Scanned with OKEN Scanner

Separarea grupelor și teste pentru ionii din grupele respective

GRUPA I. REZUMAT

Ag (I), Hg (I), Pb (II) plus grupele II—V
Se adaugă HCl

↓

Precipitat: AgCl, Hg_2Cl_2, ($PbCl_2$)
Se adaugă apă fierbinte, NaClO, HCl

↓

Precipitat: AgCl
Se adaugă NH_3

↓

$Ag(NH_3)_2^+$
Se adaugă HCl

↓

Precipitat alb de AgCl

Filtrat: Grupele II—V
Dacă este prezentă numai grupa I filtratul se împarte în două: o parte se încearcă pentru Hg (II), cealaltă pentru Pb (II)

↓

Filtrat: $HgCl_4^{2-}$, (Pb^{2+})
Se împarte în două:

↓

$HgCl_4^{2+}$
Se adaugă NH_4I, NH_3, NaOH

↓

Precipitat brun de $Hg_2(NH_2)I_3$

↓

(Pb^{2+})
Se *adaugă* NH_4OAc K_2CrO_4

↓

Precipitat galben de $PbCrO_4$

GRUPA I CHIMISM

Ionii grupei I (Ag^+, Hg_2^{2+}, (Pb^{2+}) se separă prin precipitarea clorurilor lor cu HCl. În timp ce Sb (III) și Bi (III) precipită în mod normal în grupa a II-a, există posibilitatea ca și oxiclorurile lor (SbOCl și BiOCl) să precipite aici, dacă aciditatea este mică. Acest lucru se previne, precipitînd grupa I cu soluție 0,5 pînă la 2 M de HCl.

Datele privind produsele de solubilitate prezentate în continuare arată că AgCl și Hg_2Cl_2 sînt aproape insolubile, în timp ce $PbCl_2$ este relativ solubilă:

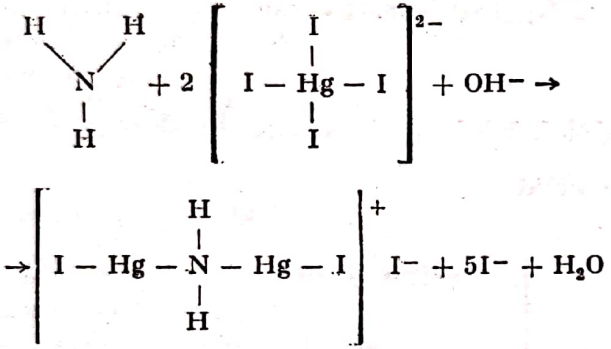
$$\left.\begin{array}{lll} AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- & K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-10} \\ Hg_2Cl_2 \rightleftarrows Hg_2^{2+} + 2Cl^- & K_{ps} = 1{,}3 \times 10^{-18} \\ PbCl_2 \rightleftarrows Pb^{2+} + 2Cl^- & K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-5} \end{array}\right\} \text{la } 25°C$$

Astfel, Pb^2 nu va precipita în grupa I dacă nu este prezent în concentrații relativ mari; această separare se accentuează apoi spălînd precipitatul grupei I, cu apă fierbinte. Dacă apare plumbul în grupa I, se va găsi întotdeauna și în grupa II, dar dacă nu apare în grupa II, nu este neapărat absent.

Pentru a separa mercurul de AgCl, precipitatul de Hg_2Cl_2 se tratează cu NaClO și HCl. Acest reactiv oxidează Hg(I) la Hg(II) și mercurul trece în soluție sub formă de complex clorurat $HgCl_4^{2-}$. Prezența Hg (II) se confirmă prin reacția sa cu NH_3 și iodură în soluție bazică. Formarea unui precipitat brun este o reacție sensibilă pentru Hg (II):

Scanned with OKEN Scanner

$$HgCl_4^{2-} + 4I^- \rightarrow HgI_4^{2-} + 4Cl^-$$



AgCl se dizolvă prin tratare cu NH_3; argintul trece în soluţie sub formă de complex aminic, $Ag(NH_3)_2^+$. Prezenţa Ag(I) se poate reconfirma acidulînd soluţia de complex aminic; astfel se distruge complexul prin protonizarea amoniacului şi reprecipitarea clorurii de argint:

$$Ag\ (NH_3)_2^+ \rightarrow Ag^+ + 2NH_3$$

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow \underline{AgCl}$$

În timp ce Hg(I) precipită ca clorură insolubilă în grupa I, Hg(II) nu precipită pînă cînd nu se adaugă sulfura pentru grupa II. Totuşi, din cauza uşurinţei relative de a se oxida, Hg(I), este în general însoţit în soluţie de Hg(II).

În absenţa altor ioni din grupele II—V, filtratul grupei I se poate verifica pentru prezenţa Hg(II) şi a Pb(II). Prezenţa Hg(II) se confirmă ca mai sus iar prezenţa Pb(II) se poate confirma prin formarea unui precipitat galben cu K_2CrO_4 în prezenţa NH_4OAc:

$$Pb^{2+} + 2\ OAc^- \rightarrow Pb\ (OAc)_2$$

$$Pb\ (OAc)_2 + CrO_4^{2-} \rightarrow \underline{PbCrO_4} + 2\ OAc^-$$

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA I. MOD DE LUCRU

Ag (I), Hg (I), Pb (II)
Se ia 1 ml de soluție (cunoscută sau necunoscută)
Se adaugă 1 picătură HCl 6M . . . . . Precipită grupa I

$Ag^+ + Cl^- \rightarrow \underline{AgCl}$

$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow \underline{Hg_2Cl_2}$

$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow \underline{PbCl_2}$

Se încălzește pe baia de apă fierbinte 2 min
Centrifugare-decantare pentru separare

Precipitat ⟷ Filtrat
Se spală cu 1 ml apă fierbinte
Centrifugare-decantare, separare

Precipitat ⟷ Apă de spălare

Se combină soluțiile pentru grupele II—V

$\underline{PbCl_2}$ este aproape solubilă în apă fierbinte și apoi în precipitatul grupei I numai dacă este în cantitate mare Pb (II). (v. Pb II în grupa II)

Grupa I $\underline{AgCl}$, $\underline{Hg_2Cl_2}$, $\underline{PbCl_2}$
Se adaugă 10 picături de apă

2 picături NaClO 5% . . . . . $\underline{HgCl}$ se dizolvă:

$Hg\,(I) \rightarrow Hg\,(II)$

$\underline{Hl_2Cl_2} + HClO + H^+ + 5\,Cl^+ \rightarrow$

$\rightarrow 2\,HgCl_4^{2-} + H_2O$

2 picături HCl 1M
Se încălzește pe baia de apă fierbinte 5 min.
Centrifugare-decantare, separare

Precipitat ⟷ Filtrat
Se spală cu 1 ml apă fierbinte
Centrifugare, decantare, separare

Precipitat $\underline{AgCl}$ ⟷ Apă de spălare

Se combină, se împarte în două părți
soluții: $HgCl_4^{2-}$, Pb^{2+}

$\underline{PbCl_2}$ se dizolvă: soluția diluată

$\underline{PbCl_2} \rightarrow Pb^{2+} + 2Cl^-$

Probă pentru Hg (II) și Pb (II)

Se adaugă 4 picături de NH_3 4M . . . . . $\underline{AgCl}$ se dizolvă:

10 picături H_2O

Ag (I) amină solubilă

$\underline{AgCl} + 2NH_3 \rightarrow Ag\,(NH_3)_2^+ + Cl^-$

Încălzire pe baia de apă 1 min.
Precipitatul trebuie să se dizolve → Soluție $Ag\,(NH_3)_2^+$.

Test pentru Ag (I)

Scanned with OKEN Scanner

Teste de confirmare

Confirmarea Ag(I)

Se ia 1 ml soluție $Ag(NH_3)_2^+$
Se adaugă 1 picătură indicator fenolftaleină apoi HCl 6M pînă dispare culoarea roz . . . . . acidul distruge complexul aminic prin protonizarea amoniacului

$$Ag(NH_3)_2^+ + 2H^+ + Cl^- \rightarrow \underline{AgCl^-} + 2NH_4^+$$

Unprecipitat alb confirmă Ag (I)

Confirmarea Hg (II)

Se ia 1 ml soluție $HgCl_4^{2-}$, (Pb^{2+})
Se adaugă 1 picătură NH_3 15 M
1 picătură NH_4I 1M . . . . . $2HgCl_4^{2-} + NH_3 + 3I^- + OH^- \rightarrow \underline{Hg_2(NH_2)I_3} + 8Cl^- + H_2O$
5 picături NaOH 4M
Un precipitat brun confirmă Hg (II)

Confirmarea Pb (II)

Se ia 1 ml soluție Pb^{2+}, $(HgCl_4^{2-})$
Se adaugă 5 picături NH_4OAc 1 M . . . . . $Pb^{2+} + 2OAc^- \rightarrow Pb(OAc)_2$

$$Pb(OAc)_2 + CrO_4^{2-} \rightarrow \underline{PbCrO_4} + 2OAc^-$$

1 picătură K_2CrO_4 0,5 M
Un precipitat galben confirmă Pb (II)

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA II REZUMAT

Pb (II), Bi (III), Cu (II), Cd (II), Hg (II), As (III), Sb (III), Sn (II) sau Sn (IV) plus grupele III–V
Se potriveşte aciditatea la 0,2–0,3 M în HCl
Se adaugă sulfură

↓ *Precipită*: PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS, HgS, As_2S_3, Sb_2S_3, SnS, SnS_2

Se adaugă reactiv sulfură bazică

↓ *Precipitat*: Grupa II B (bazică) PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS

Se adaugă HNO_3

↓ *Soluţie*: Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}
Se adaugă H_2SO_4 şi se evaporă pînă la apariţia fumului alb

↓ *Precipitat*: $PbSO_4$
Se adaugă NH_4OAc, K_2CrO_4
↓ Precipitat galben de $PbCrO_4$

Filtrat: Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}
Se adaugă NH_3

↓ *Precipitat*: $Bi(OH)_3$
Se adaugă NaOH, $SnCl_2$
↓ Precipitat negru de Bi

Filtrat: $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Cd(NH_3)_4^{2+}$
Se împarte în 2 părţi

↓ $Cu(NH_3)_4^{2+}$
Se adaugă sulfură
↓ Precipitat negru de CuS

↓ $Cd(NH_3)_4^{2+}$
Se adaugă KCN sau $Na_2S_2O_4$, sulfură
↓ Precipitat galben de CdS

↓ *Filtrat*: Grupa II A (acidă) HgS_2^{2-}, AsS_3^{3-}, SbS_3^{3-}, SnS_2^{2-}, SnS_3^{2-}
Se acidulează cu HCl

↓ *Precipitat*: HgS, As_2S_3, Sb_2S_3, SnS, SnS_2
Se adaugă HCl 6 M

↓ *Precipitat*: HgS, As_2S_3
Se adaugă H_2O_2, NH_3

↓ *Precipitat*: HgS
Se adaugă NaClO, HCl
↓ $HgCl_4^{2-}$
se adaugă NH_4I, NH_3, NaOH
↓ Precipitat brun de $Hg_2(NH_2)I_3$

Filtrat: AsO_4^{3-}
Se adaugă $AgNO_3$
↓ Precipitat brun de Ag_3AsO_4

Filtrat
$SbCl_4^-$, $SnCl_6^{2-}$
Se împarte în 2 părţi

↓ $SbCl_4^-$
Se reduce cu cuplul Ag/Sn
↓ Pată neagră de Sb

↓ $SnCl_6^{2-}$
Se adaugă Al, $HgCl_2$
↓ Precipitat gri de Hg sau alb de Hg_2Cl_2

Scanned with OKEN Scanner

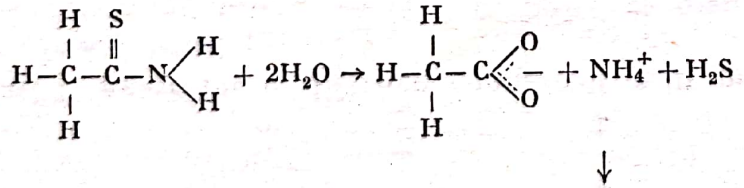
Ionii grupei a II-a se precipită ca sulfuri dintr-o soluție 0,2 — 0,3 M în acid clorhidric. Reglînd aciditatea la acest nivel se obține o separare a acestor sulfuri de sulfurile din grupa a III-a.

Ionul sulfură este o bază:

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$
$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$$

și într-o soluție acidă în care concentrația ionilor OH^- este mică, echilibrele sînt astfel încît concentrația ionilor S^{2-} este scăzută. Pentru a precipita mai tîrziu grupa a III-a, soluția care conține sulfura se face bazică; acest lucru deplasează echilibrul astfel încît concentrația ionilor S^{2-} este apreciabil mai mare.

În acest procedeu, în loc să se folosească H_2S gazos ca sursă de sulfurare, se utilizează reactivul tioacetamidă (TA). Acest reactiv hidrolizează lent în soluție acidă, producînd sulfura cu viteză dirijată:



Sulfurile precipitate din grupa a II-a sînt PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS, HgS, As_2S_3, SnS și SnS_2. Acestea, mai departe se separă în două subgrupe prin tratarea precipitatului de sulfuri cu un reactiv de sulfură bazică:

PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS —(reactiv sulfură bazică)→ Subgrupa IIB: sulfurile „bazice" nu reacționează cu reactivul sulfură bazică

HgS, As_2S_3, Sb_2S_3, SnS, SnS_2 —(Reactiv sulfură bazică)→ HgS_2^{2-}, AsS_3^{3-}, SbS_3^{3-}, SnS_2^{2-}, SnS_2^{2-}, SnS_3^{2-} Subgrupa IIA: sulfurile „acide" reacționează cu exces de S^{2-} și se dizolvă sub formă de sulfuri complexe

Grupa de sulfuri IIA se poate reprecipita, o dată ce s-a făcut separarea, prin simpla acidulare a

soluției. Acest lucru distruge complexul prin pic-tonizarea sulfurii :

$$HgS_2^{2-} \rightarrow \underline{HgS} + S^{2-}$$
$$S^{2-} + H^+ \rightarrow HS^-$$
$$HS^- + H^+ \rightarrow H_2S$$

SUBGRUPA II B

Sulfurile se tratează cu acid azotic. Se oxidează sulfurile :

$$\underline{PbS} \longrightarrow Pb^{2+} + S^{2-}$$
$$S^{2-} \xrightarrow{HNO_3} \underline{S}$$

Ca primă treaptă, Pb (II) se separă din soluție ca sulfat insolubil. Acest lucru se realizează, lăsînd să fumege soluții cu H_2SO_4 și apoi diluînd. Precipitatul se separă și apoi se tratează cu o soluție de NH_4OAc. Se dizolvă $PbSO_4$ cu formare de $Pb(OAc)_2$ neionizat și existența Pb (II) se confirmă apoi cu ajutorul precipitatului galben de $PbCrO_4$ prin adăugare de K_2CrO_4, cum s-a arătat și în cazul grupei I.

Bi (III) se separă de Cu (II) și de Cd (II) prin tratare cu NH_3. Acest reactiv formează complexul aminic solubil $Cu(NH_3)_4^{2+}$ și $Cd(NH_3)_4^{2+}$, însă precipită Bi (III) ca $Bi(OH)_3$. Compoziția precipitatului se confirmă tratîndu-l cu o soluție bazică de $SnCl_2$. Acest agent blînd de reducere va da bismutul metalic de culoare neagră :

$$\underline{Bi(OH)_3} \xrightarrow[NaOH]{SnCl_2} \underline{Bi}$$

Cu (II) și Cd (II) se confirmă prin precipitarea sulfurilor din soluția amoniacală. Totuși, CdS galbenă nu este detectabilă în prezența CuS, și pentru a confirma Cd (II) este necesar să se prevină precipitarea CuS. Acest lucru se realizează prin adiția unui agent de reducere adecvat. Cianura reduce Cu (II) pînă la un complex de Cu (I) solubil :

$$Cu(NH_3)_4^{2+} \xrightarrow{CN^-} Cu(CN)_2^-$$

De asemenea se poate utiliza alternativ și hiposulfitul ca să se reducă Cu (II) pînă la Cu metalic :

$$Cu(NH_3)_4^{2+} \xrightarrow{S_2O_4^{2-}} \underline{Cu}$$

Scanned with OKEN Scanner

Subgrupa II A

Separarea în această grupă se poate realiza printr-o dizolvare selectivă a sulfurilor:

$$\left.\begin{matrix}\underline{SnS},\ \underline{SnS_2}\\ \underline{Sb_2S_3}\\ \underline{As_2S_3}\\ \underline{HgS}\end{matrix}\right] \xrightarrow[6M]{HCl} \left[\begin{matrix}SnCl_4^{2-},\ SnCl_6^{2-}\\ SbCl_4^-\end{matrix}\right.\quad \left.\begin{matrix}\underline{As_2S_3}\\ \underline{HgS}\end{matrix}\right] \xrightarrow[NH_3]{H_2O_2} \left.\begin{matrix}AsO_4^{3-},\ SO_4^{2-}\\ \underline{HgS}\end{matrix}\right] \xrightarrow[HCl]{NaClO} HgCl_4^{2-}$$

Astfel, HCl 6M fierbinte va dizolva uşor SnS, SnS_2 şi Sb_2S_3 separîndu-le de As_2S_3 şi HgS. Sînt de luat în seamă două efecte şi anume:

$$\underline{SnS} \rightarrow Sn^{2+} + S^{2-}$$
$$Sn^{2+} + 4Cl^- \rightarrow SnCl_4^{2-} \qquad (1)$$
$$S^{2-} + H^+ \rightarrow HS^-$$
$$HS^- + H^+ \rightarrow H_2S \qquad (2)$$

Ecuaţia (1) arată care este efectul Cl^- în complexarea ionului Sn^{2+} şi ecuaţia (2) efectul acidităţii pentru protonizarea ionului S^{2-}. Ambele efecte concură la dizolvarea SnS, însă Sn (II) este repede oxidat de aer în soluţie acidă fierbinte, în compuşi de Sn (IV):

$$SnCl_4^{2-} \xrightarrow{aer} SnCl_6^{2-}$$

Un precipitat de SnS_2 se dizolvă în HCl 6M fierbinte şi dă direct Sn (IV) şi Sb_2S_3 se dizolvă dînd compuşi de Sb (III):

$$\underline{Sb_2S_3} \xrightarrow[\text{fierbinte}]{\text{HCl 6M}} SbCl_4^-$$

Deoarece As_2S_3 nu se dizolvă în HCl 6M, poate fi dizolvat cu H_2O_2 în soluţie amoniacală. Acest agent de oxidare blîndă realizează dizolvarea reacţionînd atît cu As^{3+} cît şi cu S^{2-}:

$$\underline{As_2S_3} \rightarrow 2As^{3+} + 3S^{2-}$$
$$\left.\begin{matrix}As^{3+}\\ S^{2-}\end{matrix}\right] \xrightarrow[NH_3]{H_2O_2} \left[\begin{matrix}AsO_4^{3-}\\ SO_4^{2-}\end{matrix}\right.$$

HgS este sulfura cea mai refractară din grupa a II-a A; se poate totuşi dizolva utilizînd NaClO într-o soluţie de HCl. NaClO este un agent de oxidare puternic, şi dizolvarea este mai departe ajutată de complexarea cu Cl^-:

$$HgS \rightarrow Hg^{2+} + S^{2-}$$
$$Hg^{2+} + 4Cl^- \rightarrow HgCl_4^{2-}$$
$$S^{2-} \xrightarrow[HCl]{NaClO} \underline{S}$$

Prezenţa Hg (II) se confirmă prin reacţia sa cu NH_3 şi cu iodură în soluţie bazică. Formarea unui precipitat brun de $Hg_2(NH_2)I_3$ este o probă sensibilă şi foarte specifică (v. chimismul grupei I).

As (V) se confirmă prin formarea unui precipitat brun de Ag_3AsO_4 într-o soluţie slab acidă.

Sn (IV) se confirmă în prezenţa Sb (III) mai întîi prin reducerea pînă la Sn (II) cu sîrme de aluminiu şi apoi lăsînd să reacţioneze Sn (II) cu $HgCl_2$. Sn (II) este un agent de reducere şi testul de identificare este formarea unui precipitat alb de Hg_2Cl_2 sau a unui precipitat gri de Hg:

$$HgCl_2 \xrightarrow{Sn\ (II)} \underline{Hg_2Cl_2} \text{ şi (sau) } HgCl_2 \xrightarrow{Sn\ (II)} \underline{Hg}$$

Sb (III) se confirmă în prezenţa Sn (II) printr-o reducere selectivă pînă la Sb într-o celulă electrochimică. Celula constă dintr-un catod de argint şi un anod de staniu, iar testul de identificare este apariţia unei depuneri negre de Sb pe Ag.

$$Sb\ (III) \xrightarrow[\text{anod Sn}]{\text{catod Ag}} \underline{Sb}$$

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA II. MODUL DE LUCRU

Pb (II), Bi (III), Cu (II), Cd (II), Hg (II), As (III), Sb (III), Sn (II) sau Sn(IV)
Filtratul și apele de spălare după precipitarea grupei I (2—3 ml, acidulare cu HCl)
Evaporarea soluției până la începerea uscării (încă umed)
Se adaugă 1 ml H_2O
5 picături HCl 1 M (soluția trebuie să fie clară)
5 picături de TA 5% . . . . . Grupa II precipită ca sulfuri
Încălzire 5 min pe baia de apă caldă
Centrifugare-separare prin decantare

Se vor cerceta caracteristicile de culoare, sulfurile negre maschează celelalte culori
Se va ține seama că în prezența agenților oxidanți S apare ca precipitat galben rezidual:

$$\text{Sulfură} \xrightarrow{\text{oxidare}} \underline{S}$$

Precipitat ⟵ ⟶ Filtrat
Se spală cu 1ml H_2O care conține o picătură HCl 1M
Centrifugare-separare prin decantare
Precipitat ⟵ ⟶ Ape de spălare

Se combină
Se încearcă soluția pentru grupele III—V

Grupa II, $\underline{PbS}$ (neagră), $\underline{Bi_2S_3}$ (brună), $\underline{CuS}$ (neagră), $\underline{CdS}$ (galbenă), $\underline{HgS}$ (neagră), $\underline{As_2S_3}$ (galbenă), $\underline{Sb_2S_3}$ (portocalie), $\underline{SnS}$ sau $\underline{SnS_2}$ (galbenă)
Se adaugă 10 picături de reactiv bazic Na_2S . . . . . Separarea subgrupei:
Încălzire 5 min pe baia de apă caldă cu agitare
Centrifugare — se separă prin decantare

$\underline{PbS}$, $\underline{Bi_2S_3}$, $\underline{CuS}$, $\underline{CdS}$ insolubile în reactivul de sulfură bazică (Grupa II B); rămîn sulfurile solubile:

$$\underline{HgS} + S^{2-} \rightarrow HgS_2^{2-}$$
$$\underline{As_2S_3} + 3S^{2-} \rightarrow 2AsS_3^{3-}$$
$$\underline{Sb_2S_3} + 3S^{2-} \rightarrow 2SbS_3^{3-}$$
$$\underline{SnS_2} + S^{2-} \rightarrow SnS_3^{2-}$$
$$\underline{SnS} + S^{2-} \rightarrow SnS_2^{2-}$$

(Grupa II A)

Precipitat ⟵ ⟶ Filtrat
Se adaugă 10 picături de reactiv bazic Na_2S
Se încălzește 5 min pe baia de apă cu agitare
Centrifugare-separare prin decantare
Precipitat ⟵ ⟶ Ape de spălare
Precipitatul se încearcă pentru Grupa IIB

Se combină soluțiile;
Se încearcă pentru grupa II A

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA IIB : PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS

Se precipită din grupa II și se separă subgrupa

Se adaugă 1 ml H_2O . . . . . Precipitatul se spală pentru a îndepărta excesul de Ns_2S
2 picături NH_4NO_3 1M

Se amestecă bine cu agitare

Centrifugare-separare prin decantare

Precipitare ←→ Ape de spălare (se aruncă)

Se adaugă 1 ml HNO_3 4M . . . . . Acțiunea de oxidare a HNO_3 dizolvă sulfurile :

$$3\underline{PbS} + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Pb^{2+} + 2NO + \underline{3S} + 4H_2O$$

Încălzire 5 min cu agitare pe baie de apă

Se adaugă 1 ml H_2O

Se amestecă bine cu agitare

Centrifugare-separare prin decantare

Precipitat ←→ Filtrat
Se spală cu 10 picături H_2O
Centrifugare-separare prin decantare

Precipitat ←——→ Ape de spălare
Se aruncă (S ?)

Se combină soluțiile cu : Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}

Se trece soluția într-un vas de 10 ml
Se adaugă 10 picături H_2SO_4 2 M . . . . . Precipită $PbSO_4$
Se evaporă până la apariția vaporilor de SO_3 (*ATENȚIE*) Precipitarea este cantitativă numai la apariția fumului alb
Se răcește amestecul
Se adaugă 1 ml H_2O
Se trece soluția într-o eprubetă
Centrifugare-separare prin decantare

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow \underline{PbSO_4}$$

Precipitat ←——→ Filtrat
Se spală precipitatul cu 10 picături H_2O
Centrifugare — separare prin decantare

Precipitat $\underline{PbSO_4}$ ←——→ Apă de spălare

Test pentru Pb (II)
Soluții cu : Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}

Se combină și se încearcă Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}

↓

Se adaugă NH_3 15 M cu picătura pînă cînd soluția devine amoniacală . . . . Precipită Bi (III) din soluția amoniacală :
$Bi^{3+} + 3OH^- \rightarrow \underline{Bi(OH)_3}$

Se amestecă bine cu agitare

Centrifugare — separare prin decantare

Cu (II) și Cd (II) rămîn în soluție ca complecși aminici
$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$
$Cd^{2+} + 4NH_3 - Cd(NH_3)_4^{2+}$

Precipitat ←——→ Filtrat
Se spală cu 10 picături de H_2O
Centrifugare-separare prin decantare

— Se combină și se împarte soluția în 2 părți
$Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Cd(NH_3)_4^{2+}$

Precipitat : $\underline{Bi(OH)_3}$ ←——→ Ape de spălare
Test pentru Bi (III) — Test pentru Cu (II) și Cd (II)

GRUPA IIA : HgS_2^{2-}, AsS_3^{3-}, SbS_3^{3-}, SnS_2^{2-}, SnS_3^{2-}

Filtratul și apele de spălare de la separarea subgrupei II (1—2 ml, bazice, conținînd sulfură)

Se adaugă sub agitare, cu picătura 1 ml HCl 6M . . . . . Sulfurile Grupei IIA reprecipită cînd se acidulează soluția de sulfură bazică :
$HgS_2^{2-} + 2H^+ \rightarrow \underline{HgS} + H_2S$

Încălzire 2 min pe baia de apă la fierbere
Centrifugare-separare prin decantare

Precipitat ←——→ Filtrat (se aruncă)
Se spală cu 10 picături H_2O care conține 1 picătură HCl 1M
Centrifugare-separare prin decantare

Precipitat ←——→ Apă de spălare (Se aruncă)
$\underline{HgS}$, $\underline{As_2S_3}$, $\underline{Sb_2S_3}$, $\underline{SnS}$, $\underline{SnS_2}$

Se adaugă 1 ml HCl 6 M . . . . . Sb_2S_3, SnS și SnS_2 solubile în HCl 6M ca cloruri complexe :
$\underline{Sb_2S_3} + 6H^+ + 8Cl^- \rightarrow 2SbCl_4^- + 3H_2S$

Încălzire 5 min., cu agitare pe baia de apă
Centrifugare-separare prin decantare

$\underline{SnS} + 2H^+ + 4Cl^- \rightarrow SnCl_4^{2-} + H_2S$

Precipitat ←——→ Filtrat
Se adaugă 1 ml HCl 6M
Încălzire 5 min cu agitare pe baia de apă
Centrifugare-separare prin decantare

Se combină soluția conține : $SbCl_4^-$, $SnCl_6^{2-}$

$\underline{SnS_2} + 4H^+ + 6Cl^- \rightarrow SnCl_6^{2-} + 2H_2S$

Sn (II) se oxidează cu aer pînă la Sn (IV) în soluție acidă fierbinte :

Precipitat ←——→ Apă de spălare
Se adaugă
2 ml H_2O Test pentru Sb (III) și Sn (IV)

$2SnCl_4^{2-} + 4H^+ + 4Cl^- + O_2 \rightarrow 2SnCl_6^{2-} + 2H_2O$

↓

Scanned with OKEN Scanner

↓

Se amestecă bine prin agitare
Centrifugare-separare prin decantare

Precipitat ← ——— → Apă de spălare (Se aruncă)

Se adaugă 10 picături NH_3 4M
3 picături H_2O_2 3% . . . . . As_2S_3 este solubil dacă este supus unei oxidări lente prin acțiunea H_2O_2 în mediu amoniacal:

Încălzire 5 min cu agitare pe baia de apă
Centrifugare-separare prin decantare

As (III) se oxidează la As (V) iar sulfura la sulfat

Precipitat ← ——— → Filtrat
Spălare cu 10 picături H_2O
Centrifugare-separare prin decantare

$$\underline{As_2S_3} + 14H_2O_2 + 12OH^- \rightarrow 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 20H_2O$$

Se combină, soluție: AsO_4^{3-}

Precipitat: $\underline{HgS}$ ——— Apă de spălare

Test pentru Hg(II) Test pentru As(V)

Teste de confirmare

1. Confirmarea Pb(II)

Se ia precipitatul de $\underline{PbSO_4}$
Se adaugă 5 picături NH_4OAc 1M . . . . . $PbSO_4$, solubil în NH_4OAc cu formare de $Pb(OAc)_2$ nedisociat:
(Precipitatul trebuie să se dizolve)
Se adaugă 1 picătură K_2CrO_4 0,5M
Un precipitat galben confirmă prezența Pb(II)

$$\underline{PbSO_4} + 2OAc^- \rightarrow Pb(OAc)_2 + SO_4^{2-}$$

Confirmarea pentru Pb (II) este precipitarea $PbCrO_4$ din soluția de $Pb(OAc)_2$:

$$Pb(OAc)_2 + CrO_4^{2-} \rightarrow \underline{PbCrO_4} + 2OAc^-$$

2. Confirmarea Bi(III)

Se ia precipitatul de $\underline{Bi(OH)_3}$
Se adaugă 4 picături de NaOH4M
1 picătură $SnCl_2$ 0,5M . . . . . $Bi(OH)_3$ este redus la Bi de $SnCl_2$
Un precipitat negru confirmă prezența Bi(III)

$$2\ \underline{Bi(OH)_3} + 3Sn(II) \rightarrow 2\ \underline{Bi} + 3Sn(IV) + 6OH^-$$

3. Confirmarea Cu(II) și Cd(II)

O soluție slab albastră confirmă prezența Cu(II)
a) Cu(II) sau Cd(II) în absența Cu(II)

↓

Scanned with OKEN Scanner

↓

Se ia 1 ml soluție de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ și (sau) $Cd(NH_3)_4^{2+}$
Se adaugă 1 picătură 5% TA . . . . . Precipită CuS neagră din soluția amoniacală;
Se încălzește 5 min pe baia de apă CdS galbenă precipită de asemenea
Un precipitat negru confirmă prezența Cu(II) CuS neagră maschează CdS galbenă
Un precipitat galben confirmă prezența Cd(II)
Cu(II) în absența

b) Cd(II) în prezența Cu(II).
Se ia 1 ml soluție $Cu(NH_3)_4^{2+}$ și $Cd(NH_3)_4^{2+}$
Se adaugă 2 picături KCN 1 M (*ATENȚIE OTRAVĂ*) . . . . CuS nu precipită în prezența KCN sau $Na_2S_2O_4$
1 picătură soluție 5% TA . Cu (II) se reduce:
Încălzire 5 min pe baia de apă . $2Cu(NH_3)_4^{2+} + 5CN^- + H_2O \rightarrow$
Precipitatul galben confirmă prezența Cd (II) . $2Cu(CN)_2^- + CNO^- + 6NH_3 + 2NH_4^+$
Se alternează testul fără KCN: . sau $Cu(NH_3)_4^{2+} + S_2O_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow$
Se ia 1 ml soluție Cu $(NH_3)_4^{2+}$ și Cd $(NH_3)_4^{2+}$. $\rightarrow \underline{Cu} + 2SO_3^{2-} + 4NH_4^+$
Se adaugă o cantitate mică de $Na_2S_2O_4$ . . . . . Confirmarea finală este $\underline{CdS}$ galbenă
Încălzire pe baia de apă 5 min.
Centrifugare-separare prin decantare

Reziduu ← → Filtrat
Se aruncă *Se adaugă* 1 picătură de TA 5%
Încălzire 5 min pe baie de apă fierbinte
Precipitatul galben confirmă prezența Cd (II)

4. Confirmarea Sb(III) și a Sn(IV)

Se iau 2—3 ml soluție $SbCl_4^-$, $SnCl_6^{2-}$
Se evaporă până ce începe să se usuce (încă umed)
Se adaugă 2 ml H_2O
2 picături HCl 6M
Se împarte soluția în 2 părți. Se testează fiecare parte

a) Confirmarea Sb (III)

Se ia 1 ml soluție
Se pune 1 picătură soluție pe un ban curat de Ag
Se pune o bucățică de granulă de Sn în soluția de pe banul de Ag . . . . . Se crează o celulă electrochimică:
O pată neagră pe ban confirmă prezența Sb (III) $\underline{Sn} + 4Cl^- \rightarrow SnCl_4^{2-} + 2e$ (anod)
$\underline{SbCl_4^-} + 3e \rightarrow \underline{Sb} + 4Cl^-$ (catod)

Scanned with OKEN Scanner

b) Confirmarea Sn (IV)

Se ia 1 ml din soluție
Se adaugă 1 ml HCl 6M
Se ia o bucățică de sîrmă de Al de 2,5 cm . . . . . Al reduce Sn (IV) la Sn (II) și Sb (III) la Sb :

$3Sn(IV) + 2Al \rightarrow 3Sn(II) + 2Al^{3+}$

$Sb(III) + Al \rightarrow Sb + Al^{3+}$

Se fierbe ușor timp de 2 min
Se răcește (sîrma de Al se va dizolva)
Centrifugare-separare prin decantare
Reziduu ←——→ Filtrat
(Se aruncă) *Se adaugă* 2 picături $HgCl_2$ 0,1 M
Un precipitat alb sau gri confirmă prezența Sn (IV)

Sn (II) reduce $HgCl_2$ pînă la Hg_2Cl_2 sau Hg :

$Sn(II) + 2HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + Sn(IV) + 2Cl^-$

$Sn(II) + HgCl_2 \rightarrow Hg + Sn(IV) + 2Cl^-$

5. Confirmarea Hg (II)

Se ia din precipitatul de HgS
Se adaugă 1 ml H_2O
5 picături NaClO 5% . . . . . HgS solubilă datorită unei acțiuni puternice de oxidare a hipocloritului în soluție acidă :
1 picătură HCl 6M
Încălzire pe baia de apă 2 min, cu agitare
Centrifugare-separare prin decantare

Sulfura se oxidează pînă la sulf :

$HgS + HClO + 3Cl^- + H^+ \rightarrow HgCl_4^{2-} + S + H_2O$

Reziduu ←——→ Filtrat
(se aruncă) *Se adaugă* 1 picătură NH_3 15 M . . . . . $2HgCl_4^{2-} + NH_3 + 3I^- + OH^- \rightarrow Hg_2(NH_2)I_3 + 8Cl^- + H_2O$
1 picătură NH_4I 1M
5 picături NaOH 4M
Un precipitat brun confirmă prezența Hg(II)

6. Confirmarea As(V)

Se iau 2—3 ml soluție AsO_4^{3-}
Se adaugă 10 picături HNO_3 4M
1 ml NaOAc 0,2M
4 picături $AgNO_3$ 0,2 M . . . . . $3Ag^+ + AsO_4^{3-} \rightarrow Ag_3AsO_4$
Un precipitat brun confirmă prezența As(V)

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA III. REZUMAT

Al (III), Cr (III), Zn (II), Fe (II), Mn (II), Co (II), Ni(II) plus grupele IV și V

Se adaugă NH_3, sulfură

↓ *Filtrat*: grupele IV și V

Precipitat: Al $(OH)_3$, Cr $(OH)_3$, ZnS, FeS, MnS, CoS, NiS

↓ *Se adaugă* HNO_3,

↓ *Soluție* Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}

Se adaugă NaOH, H_2O_2

↓ *Filtrat*: grupa IIIA (acidă)
$Al(OH)_4^-$, CrO_4^{2-}, $Zn(OH)_4^{2-}$

Precipitat: grupa IIIB (bazică): Fe $(OH)_3$, MnO_2, Co_2O_3, Ni $(OH)_2$

Se adaugă HNO_3, $NaNO_2$

↓ *Soluție* Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}

Se adaugă acid sulfamic

Se împarte în patru

↓ *Se adaugă* NH_4CNS → soluție roșie de $Fe(CNS)^{2+}$

↓ *Se adaugă* $NaBiO_3$ → soluție purpurie de MnO_4^-

↓ *Se adaugă* NH_3 → turtă de HDMG → Precipitat roșu de Ni $(DMG)_2$

↓ *Se adaugă* NH_4CNS, NaF → soluție albastră de $Co(CNS)_4^{2-}$

Precipitat și *soluții*:
Al $(OH)_3$, CrO_4^{2-}, Zn^{2+}

Se împarte în trei părți

↓ CrO_4^{2-} *Se adaugă* $Pb(OAc)_2$ → Precipitat galben de $PbCrO_4$

↓ Zn^{2+} *Se adaugă* $K_4Fe(CN)_6$ → Precipitat galben de $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$

↓ $Al(OH)_3$ *Se adaugă* alizarină → Lac roșu

GRUPA III. CHIMISM

Ionii din grupa a III-a precipită dintr-o soluţie slab bazică, care conţine sulfură. Ionii precipită ca hidroxizi sau ca sulfuri; sulfura precipită în cazurile în care este mai puţin solubilă decît hidroxidul corespunzător. Precipitatul se dizolvă în acid azotic şi apoi se separă ionii în două subgrupe pe baza comportării lor în soluţii puternic acide. La această separare de subgrupe, se mai adaugă şi efectul pe care-l are comportarea elementului cînd i se schimbă starea de oxidare. Se utilizează o soluţie de NaOH care conţine H_2O_2, ca oxidant (tabelul 32-6).

Subgrupele se analizează pentru ionii care-i conţin fără o altă separare, grupa III dizolvîndu-se în acid azotic diluat care mai conţine $NaNO_2$. Acesta la rîndul său acţionează asupra precipitatului de Mn(IV) şi de Co(III) ca agent slab reducător. Excesul de azotit se distruge uşor, adăugîndu-se acid sulfamic le soluţia rezultată.

Tabelul 32-6. Separările grupei a III-a

$Cr(III)^-$ $Al(III)$ $Zn(II)$	NaOH H_2O_2	$Cr(VI)^{1)}$ $Al(III)$ $Zn(II)$	CrO_4^{2-} $Al(OH)_4^-$ $Zn(OH)_4^{2-}$	*A*: Comportare de acid. Aceste elemente, în aceste stări de oxidare, reacţionează cu baza şi se dizolvă în exces de bază.
$Fe(III)^-$ $Mn(II)$ $Co(II)$ $Ni(II)$	NaOH H_2O_2	$Fe(III)$ $Mn(IV)^{1)}$ $Co(III)^{1)}$ $Ni(II)$	$Fe(OH)_3$ MnO_2 Co_2O_3 $Ni(OH)_2$	*B*: Comportare bazică. Aceste elemente, în aceste stări de oxidare dau oxizi insolubili; nu se dizolvă în exces de bază.
	HNO_3 $NaNO_2$	$Fe(III)$ $Mn(II)^{1)}$ $Co(II)^{1)}$ $Ni(II)$	Fe^{3+} Mn^{2+} Co^{2+} Ni^{2+}	

[1]) Se va nota schimbarea stării de oxidare.

Subgrupa IIIB

Prezenţa Fe(III) este confirmată prin reacţia cu NH_4SCN în soluţie acidă. Culoarea roşie care rezultă este foarte specifică şi reacţia care are loc este foarte sensibilă; rezultatul reacţiei este formarea unui ion complex:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^{2+}$$

În principiu, în această reacţie se identifică Fe(III) în prezenţa tuturor celorlalte elemente din întreaga schemă: reacţia trebuie condusă în soluţie acidă pentru a împiedica hidroliza fierului:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$$

Prezenţa M(II) este confirmată prin oxidarea manganului şi apariţia culorii purpuriu intens a Mn(VII). Deşi există un număr mare de oxidanţi care pot face această tranziţie, cel mai potrivit este $NaBiO_3$ solid, în soluţie acidă:

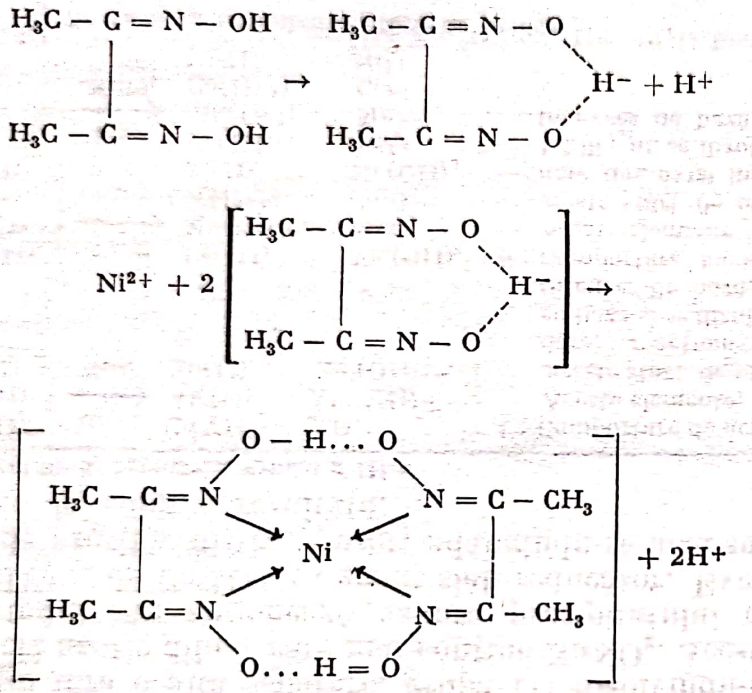
$$Mn^{2+} \xrightarrow[\text{soluţie acidă}]{NaBiO_3} MnO_4^-$$

În principiu în această reacţie se identifică manganul în prezenţa elementelor din întreaga schemă. Un test sensibil pentru Ni (II) este reacţia acestuia cu dimetilglioximă în soluţie slab bazică. Dimetilglioxima (DMG) este un acid slab, şi se ionizează dînd anionul dimetilglioximat (DMG^-). În soluţie slab bazică concentraţia anionului este destul de mare ca să precipite sarea roşie strălucitoare de nichel:

$$HDMG \rightarrow H^+ + DMG^-$$
$$Ni^{2+} + 2DMG^- \rightarrow Ni(DMG)_2$$

În compusul insolubil, două grupe DMG^- sînt unite printr-un atom de Ni(II) central, într-o structură de chelat:

Scanned with OKEN Scanner



Precipitatul rezultat are o culoare roşie intensă. Reacţia este foarte specifică, însă are loc numai într-o soluţie slab bazică. Deşi alte elemente nu reacţionează cu dimetilglioxima în aceste condiţii, ele pot precipita ca hidroxizi şi să interfere. În grupa IIIB, Fe(III) interferă în acest fel; totuşi această interferenţă se poate opri adăugînd tartrat. Tartratul reacţionează cu fiecare şi ţine Fe (III) în soluţie ca complex chelat metalic, chiar la *p*H ridicat.

Prezenţa Co(II) se confirmă prin reacţia cu NH_4SCN, obţinîndu-se un ion complex albastru:

$$Co^{2+} + 4SCN^- \rightarrow Co(SCN)_4^{2-}$$

Complexul acesta albastru în mod normal este acoperit de prezenţa fierului (III), datorită formării unui complex roşu intens de $Fe(SCN)^{2+}$. Această interferenţă se poate preveni adăugînd NaF, deoarece fluorura leagă fierul (III) într-un complex incolor:

$$Fe^{3+} + 6\ F^- \rightarrow FeF_6^{3-}$$

Subgrupa III A

Prezenţa Cr(VI) este confirmată de reacţia sa cu $Pb(OAc)_2$. Este aceeaşi reacţie utilizată la confirmarea prezenţei Pb(II) din grupele I şi II:

$$CrO_4^{2-} + Pb(OAc)_2 \rightarrow \underline{PbCrO_4} + 2OAc^-$$

Zn(II) este identificat prin formarea unui precipitat galben cu $K_4Fe(CN)_6$. Compoziţia acestui precipitat depinde foarte mult de natura soluţiei din care precipită; reacţia se poate prezenta astfel:

$$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow \underline{Zn_3K_2\ [Fe(CN)_6]_2}$$

Multe alte elemente dau de asemenea compuşi insolubili ca hexacianoferatul (II), însă testul pentru Zn(II) este specific în prezenţa altor ioni din această subgrupă.

Prezenţa Al(III) se confirmă prin faptul că este singurul ion din această grupă care precipită ca hidroxid la *p*H 5; acest *p*H 5 se stabileşte cu ajutorul unui sistem de tamponare a soluţiei cu acid acetic-acetat. $Al(OH)_3$ este alb, gelatinos şi greu de observat. Precipitatul se observă mai uşor în prezenţa alizarinei. Acest complex, structural, reactiv organic colorat se absoarbe la suprafaţa precipitatului. Colorantul absorbit colorează $Al(OH)_3$ şi-l face mai evident; termenul *lac* se foloseşte pentru a prezenta precipitatul colorat care rezultă.

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA III. MODUL DE LUCRU

Al (III), Cr (III), Zn (II), Fe (II), Mn (II), Co (II), Ni (II)
Se iau 2—3 ml soluţie (care conţine filtratul şi apele de spălare de la separarea precipitatului grupei II, 0,2—0,3 M în HCl şi sulfură)
Se adaugă 4 picături de TA . . . . . Din grupa III precipită Fe(II); o parte din Fe (III) este redus de sulfură în soluţie acidă;
4 picături de NH_3 15M (se agită după adăugarea fiecărei picături)
Se încălzeşte 5 min pe baia de apă
Centrifugare — separare prin decantare

$$2Fe^{3+} + H_2S \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H^+ + \underline{S}$$

Precipitat ← | → Filtrat — Se combină Soluţia se testează pentru grupele IV şi V
Spălare cu 1 ml H_2O rece
Centrifugare — separare prin decantare
Precipitat ← | → Ape de spălare
Grupa III: $\underline{Al(OH)_3}$, $\underline{Cr(OH)_3}$, $\underline{ZnS}$, $\underline{FeS}$, $\underline{MnS}$, $\underline{CoS}$, $\underline{NiS}$
Se adaugă 1 ml HNO_3 4 M . . . . . Precipitatul grupei III se dizolvă:

$$\underline{M(OH)_2} + 3H^+ \rightarrow M^{3+} + 3H_2O$$

$$\underline{3MS} + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3M^{2+} + 3\underline{S} + 2NO + 4H_2O$$

Încălzire pe baia de apă 3 min.
Centrifugare — reziduul de sulf se aruncă
Evaporarea soluţiei pînă la uscare incipientă (încă umed)
Reziduul se ia cu 1 ml H_2O
Soluţia conţine:

Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}

Fe (II) se oxidează la Fe(III):

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$

Se adaugă 10 picături NaOH 4M (se agită după adăugarea fiecărei picături)
5 picături H_2O_2 3% . . . . . Grupa III A solubilă:

$$Zn^{2+},\ Al^{3+} \xrightarrow{OH^-} Zn(OH)_4^{2-},\ Al(OH)_4^-$$

$$2Cr^{3+} + 3H_2O_2 + 10OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$$

Se încălzeşte pe baia de apă 3 min
Centrifugare — separare prin decantare
Precipitat ← | → Filtrat — Se combină soluţia se testează pentru grupa IIIA
Se spală cu 1 ml H_2O conţinînd 1 picătură de NaOH 4M
Centrifugare — separare prin decantare
Precipitat ← | → Ape de spălare
Se testează prezenţa grupei IIIB

Grupa IIIB precipită:

$$Ni^{2+},\ Fe^{3+} \xrightarrow{OH^-} \underline{Ni(OH)_2},\ \underline{Fe(OH)_3}$$

$$Mn^{2+} + H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow \underline{MnO_2} + 2H_2O$$

$$2Co^{2+} + H_2O_2 + 4OH^- \rightarrow \underline{Co_2O_3} + 3H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA IIIB : $\underline{Fe(OH)_3}$, $\underline{MnO_2}$, $\underline{Co_2O_3}$, $\underline{Ni\ (OH)_2}$

Precipitatul de la separarea subgrupei grupei III
Se adaugă 2 ml HNO_3 4M
1 picătură $NaNO_2$ 1M . . . . . Grupa III B se dizolvă

$$\underline{Ni\ (OH)_2},\ \underline{Fe(OH)_3} \xrightarrow{H^+} Ni^{2+},\ Fe^{3+}$$

Se încălzeşte pe baia de apă 5 min cu agitare
Se răceşte
Se centrifughează — reziduul se aruncă

$$\underline{MnO_2} + HNO_2 + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + NO_3^- + H_2O$$

Soluţie

$$\underline{Co_2O_3} + HNO_2 + 3H^+ \rightarrow 2Co^{2+} + NO_3^- + 2H_2O$$

↓

Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{+2}
Se adaugă 2 picături de NH_2SO_2OH 0,5M . . . . . Acidul sulfamic distruge excesul de azotat :

$$HNO_2 + NH_2SO_3^- \rightarrow N_2 + HSO_4^- + H_2O$$

Se încălzeşte pe baia de apă 2 min cu agitare
Se răceşte
Testarea soluţiei pentru Fe (III), Mn (II), Ni (II), Co(II)

GRUPA IIIA : $Zn(OH)_4^{2-}$, $Al(OH)_4^{2-}$, CrO_4^{2-}

Filtratul şi apele de spălare de la separarea subgrupei II
Se adaugă 1 picătură de timolftaleină drept indicator
apoi HOAc 4M cu picătura până dispare culoarea albastră apoi
un exces de 2 picături de HOAc . . . . . Indicatorul timolftaleină este incolor la *p*H 9.
Soluţie de testare pentru Al (III), Cr (VI), Zn (II) Excesul de acid impune un tampon pentru *p*H 5.

$$Zn\ (OH)_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 4H_2O$$

$$Al\ (OH)_4^- + H^+ \rightarrow \underline{Al\ (OH)_3} + H_2O$$

Teste de confirmare

1. Confirmarea Fe(III)

Se iau 0,5 ml soluţie Fe^{3+}
Se adaugă 2 picături NH_4SCN 0,1M . . . . . $Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe\ (SCN)^{2+}$
Soluţia roşie confirmă prezenţa Fe (III)

2. Confirmarea Mn (II)

Se iau 0,5 ml soluţie Mn^{2+}
Se adaugă puţin $NaBiO_3$ solidă . . . . . Mn (II) este oxidat până la MnO_4^- (purpuriu)
Se încălzeşte pe baia de apă 2 min. de $NaBiO_3$ în soluţie acidă
Soluţia purpurie confirmă prezenţa Mn (II)

$$2Mn^{2+} + 5\ NaBiO_3 + 14H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Na^+ + 5Bi^{3+} + 7H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

3. Confirmarea Ni (II)

Se iau 0,5 ml soluţie Ni^{2+}
Se adaugă 2 picături de acid tartric 1M
apoi NH_3 4M pînă la soluţie amoniacală . . . . . Ni (II) formează un precipitat roşu cu HDMG în mediu amoniacal
Se adaugă 2 picături HDMG 1%
1 picătură HOAc 4 M
Un precipitat roşu confirmă prezenţa Ni (II)

$$Ni^{2+} + 2HDMG \rightarrow \underline{Ni(DMG)_2} + 2H^+$$

4. Confirmarea Co(II)

Se iau 0,5 ml soluţie Co^{2+}
Se adaugă 2 picături H_2SO_4 1M
o cantitate mică de NaF solid . . . . . $Co^{2+} + 4SCN^- \longrightarrow Co(SCN)_4^{2-}$
şi 10 picături soluţie alcoolică de NH_4SCN
O soluţie albastră confirmă prezenţa Co(II)

Fluorura complexează Fe (III), aşa că $Fe(SCN)^{2+}$ roşu nu interferă :

$$Fe^{3+} + 6F^- \rightarrow FeF_6^{3-}$$

5. Confirmarea Cr(VI)

O soluţie galbenă indică prezenţa CrO_4^{2-}
Se iau 2 ml soluţie CrO_4^{2-}
Se adaugă 1 picătură Pb $(OAc)_2$ 1M . . . . . $CrO_4^{2-} + Pb(OAc)_2 \rightarrow \underline{PbCrO_4} + 2OAc^-$
Un precipitat galben confirmă prezenţa Cr (VI)

6. Confirmarea Zn(II)

Se iau 2 ml soluţie $Zn(OH)_4^{2-}$
Se adaugă 1 picătură de $K_4Fe(CN)_6$ 0,1M . . . . . $3Zn^{2+} + 2K^+ + 2Fe(CN)_6^- \rightarrow \underline{Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2}$
Un precipitat galben indică prezenţa Zn (II)

7. Confirmarea Al(III)

Se iau 2 ml amestec insolubil de $Al(OH)_3$
Se adaugă 2 picături alizarină drept reactiv . . . . . Alizarina se absoarbe la suprafaţa $\underline{Al(OH)_3}$
Un lac roşu confirmă prezenţa Al (III)

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA IV. REZUMAT

Ba (II), Ca (II), Cr (II) plus grupa V
Se adaugă $(NH_4)_2CO_3$

↓

Precipitat: $BaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$ — *Filtrat* grupa V

Se adaugă HOAc

↓

Soluţie: Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}
Se adaugă K_2CrO_4

↓

Precipitat: $BaCrO_4$ — *Filtrat* Ca^{2+}, Sr^{2+}

Se adaugă HCl — *Se adaugă* K_2CrO_4, NH_3, etanol

↓ — ↓

Ba^{2+}
Testul cu flacără
(culoare verde)

Precipitat: $SrCrO_4$
Se adaugă HCl
↓
Sr^{2+}
Flacără roşie caracteristică

Filtrat Ca^{2+}
Se adaugă $(NH_4)_2C_2O_4$
↓
Precipitat: CaC_2O_4
Se adaugă HCl
↓
Ca^{2+}
Flacără roşu-oranj

GRUPA IV. CHIMISM

Ionii acestei grupe se precipită dintr-o soluţie bazică de carbonaţi. Carbonatul nu este un reactiv de precipitare specific, deoarece aproape toate celelalte elemente precipită cu acest reactiv în soluţie bazică. Totuşi, majoritatea celorlalte elemente au fost separate în grupele precedente şi carbonatul bazic se utilizează pentru a obţine o precipitare selectivă a Ca^{2+}, Ba^{2+} şi Sr^{2+} separîndu-i de ionii grupei a V-a: Mg^{2+}, Na^+ şi K^+.

Ionii grupelor IV şi V, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} şi Sr^{2+} derivă din familia metalelor alcalino-pămîntoase. Reacţiile lor chimice sînt asemănătoare şi separarea se bazează numai pe anumite diferenţe. Este adevărat că chimia grupei a IV-a este simplă, însă metodele de laborator necesare pentru separarea ionilor, cere multă atenţie.

Tabelul 32-7 enumeră valorile numerice ale produselor de solubilitate pentru diverşi compuşi alcalino-pămîntoşi.

Tabelul 32-7. Produsele de solubilitate ale sărurilor metalelor alcalino-pămîntoase (25°C)

Cation	Anion			
	Hidroxid OH^-	Carbonat CO_3^{2-}	Oxalat $C_2O_4^{2-}$	Cromat CrO_4^{2-}
Mg^{2+}	2×10^{-11}	1×10^{-5}	1×10^{-8}	
Ca^{2+}	6×10^{-6}	5×10^{-9}	4×10^{-9}	
Sr^{2+}	3×10^{-4}	1×10^{-10}	2×10^{-7}	4×10^{-5}
Ba^{2+}	5×10^{-3}	5×10^{-9}	2×10^{-8}	1×10^{-10}

Scanned with OKEN Scanner

Datele arată că există o posibilitate distinctă să se precipite Mg^{2+}, fie ca hidroxid, fie sub formă de carbonat, o dată cu carbonaţii grupei IV. Acest lucru poate avea loc dacă soluţia se face foarte bazică sau dacă concentraţia carbonatului adăugat este foarte mare.

Admiţînd că numai $BaCO_3$, $CaCO_3$ şi $SrCO_3$ precipită, precipitatul se va dizolva uşor în acid acetic şi va da în soluţie ioni de Ba^{2+}, Ca^{2+} şi Sr^{2+}. Ba^{2+} se precipită ca $BaCrO_4$, şi aici există o posibilitate distinctă ca şi $SrCrO_4$ să precipite. Separarea necesită o reglare atentă a concentraţiei CrO_4^{2-}; această reglare se realizează indirect profitînd de faptul că CrO_4^{2-} este o bază slabă:

$$CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCrO_4^- + OH^-$$

Aciditatea soluţiei se reglează stabilind un sistem tampon de acid acetic-acetat; acest sistem dirijează concentraţia ionilor OH^- şi prin ea echilibrul $CrO_4^{2-} - HCrO_4^-$. Cu o cantitate cunoscută de K_2CrO_4 adăugat, concentraţia ionilor CrO_4^{2-} este destul de mare ca să precipite $BaCrO_4$, dar nu chiar atît de mare ca să precipite şi $SrCrO_4$.

A doua treaptă este, că făcînd soluţia bazică, să crească concentraţia ionilor CrO_4^{2-} pînă la punctul în care $SrCrO_4$ precipită; în soluţie se adaugă etanol ca să se micşoreze solubilitatea $SrCrO_4$.

După îndepărtarea Sr^{2+} şi a Ba^{2+} sub formă de cromaţi, se precipită Ca^{2+} ca oxalat. Totuşi oxalaţii celorlalţi ioni alcalino-pămîntoşi sînt şi ei insolubili şi dacă n-au fost îndepărtaţi conform schemei de separare, vor precipita şi ei în acest caz.

Aspectul precipitatelor în împrejurări adecvate este identificarea pozitivă a ionilor, cu condiţia să existe o reglare atentă a condiţiilor de precipitare. Totuşi se pot face încercări simple în flacără, care să confirme ionii prezenţi în fiecare precipitat. Toate precipitatele sînt solubile în HCl şi testele în flacără se fac folosind o sîrmă de platină pentru a introduce soluţia în flacăra arzătorului. Caracteristicile de culoare sînt următoarele: Ca^{2+} — roşu oranj; Sr^{2+} roşu şi Ba^{2+} — verde.

GRUPA IV. MODUL DE LUCU

Ba (II), Ca (II), Sr (II)
Se iau 5 ml din soluţie (filtratul şi apele de spălare de la precipitatul grupei III, amoniacală, conţinînd sulfură)
Se evaporă soluţie pînă la 1 ml . . . . . Precipită grupa IV
Se adaugă 5 picături $(NH_4)_2CO_3$ 2M . . . . . .
Se încălzeşte pe baia de apă 1 min

$$M^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow \underline{MCO_3}$$

Se centrifughează — se separă prin decantare

Precipitat ← | → Filtrat :

Grupa IV : Soluție pentru testat grupa V

$BaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$

Se spală precipitatul cu 1 ml H_2O care conține
1 picătură $(NH_4)_2CO_3$ 2M

Se centrifughează — apa de spălare se aruncă

Se adaugă 1 ml H_2O
3 picături HOAc 4M
Se încălzește pe baia de apă 1 min
Se răcește

Precipitatul trebuie să se dizolve . . . . . $\underline{MCO_3} + 2H^+ \rightarrow M^{2+} + CO_2 + H_2O$

↓

Soluție

Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}

Se adaugă 1 picătură fenolftaleină ca indicator

Apoi se adaugă NH_3 4 M cu picătura până apare culoarea roz

Se adaugă 1 picătură HOAc 4M

2 picături NH_4OAc 4M . . . . . Separarea Ba (II) de Sr (II)

1 picătură K_2CrO_4 0,1M Indicatorul fenolftaleină este incolor la *p*H 9,5;

Dacă se formează precipitat $BaCrO_4$ precipită în prezența Sr^{2+} la o concentrație

Se adaugă încă 4 picături de K_2CrO_4 0,1M pentru a completa dirijată de CrO_4^{2-} :

precipitarea $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow \underline{BaCrO_4}$

↓

Precipitat — galben (indică prezența Ba (II))

Se centrifughează — se separă prin decantare

Precipitat ← | → Filtrat — Se combină în soluție Ca^{2+} și Sr^{2+}

Se spală precipitatul cu 0,5 ml H_2O

Se centrifughează — se separă prin decantare

Precipitat — | — Apă de spălare

Se testează pentru Ba (II) ↓ ↓

Se adaugă 10 picături NH_3 4M

4 picături K_2CrO_4 0,1M . . . . . Precipită $SrCrO_4$. O concentrație mărită de CrO_4^{2-}

3 ml etanol și adăugarea de etanol descrește solubilitatea $SrCrO_4$

Se lasă să stea la rece 10 min.

pentru a completa precipitarea $Sr^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow \underline{SrCrO_4}$

↓

Scanned with OKEN Scanner

Precipitat — galben (indică prezența Sr (II))

Centrifugare — separare prin decantare

Precipitat ← → Filtrat

Se spală precipitatul cu 0,5 ml H_2O

Se centrifughează — se separă prin decantare

Precipitat ← → Apă de spălare

Se combină în soluție Ca^{2+}

Test pentru prezența Sr (II)

Se adaugă 10 picături $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,1 M . . . $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow \underline{CaC_2O_4}$

Se lasă să stea la rece 10 min

Precipitat — alb (indică prezența Ca(II))

Se centrifughează — filtratul se aruncă

Se spală cu 0,5 ml H_2O

Se centrifughează — se aruncă apa

Precipitatul se testează pentru Ca (II)

Teste de confirmare

1. Confirmarea Ba(II)

Se ia precipitatul de $\underline{BaCrO_4}$

Se dizolvă în 1 ml HCl 0,1M

O flacără verde confirmă prezența Ba(II)

2. Confirmarea Sr(II)

Se ia precipitatul de $\underline{SrCrO_4}$

Se dizolvă în 1 ml HCl 0,1 M

Roșu din flacără confirmă prezența Sr(II)

3. Confirmarea Ca(II)

Se ia precipitatul de $\underline{CaC_2O_4}$

Se dizolvă în 1 ml HCl 0,1M

Flacără roșu-oranj indică prezența Ca (II)

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA V. REZUMAT

Mg (II), Na (I), K (I) săruri de amoniu
Se distrug sărurile de amoniu prin evaporare cu HNO_3
↓
O soluţie cu săruri de NO_3^-
Se împarte în trei părţi :

Mg^{2+}	Na^+	K^+
Se adaugă NH_3	*Se adaugă* $Zn(OAc)_2$	*Se adaugă* $Na_3Co(NO_2)_6$
↓ Na_2HAsO_4	↓ $UO_2(OAc)_2$	↓ Precipitat galben $K_2NaCo(NO_2)_6$
Precipitat alb $MgNH_4AsO_4$	Precipitat galben $NaZn(UO_2)_3(OAc)_9$	

GRUPA V. CHIMISM

După separare, filtratul de la grupa IV, conţine Mg^{2+}, Na^+, K^+ şi o mare concentraţie de săruri de amoniu acumulate de-a lungul separării grupelor. Testele de identificare pentru grupa V nu tolerează concentraţii mari de săruri de amoniu, dar acestea se pot îndepărta uşor prin evaporarea filtratului de la grupa IV, în prezenţa acidului azotic.

Evaporările repetate cu acid azotic transformă sărurile dizolvate de amoniu în azotat de amoniu solid, care se descompune termic în produse volatile :

$$NH_4X + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + HX$$

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

Ionii de Mg^{2+}, Na^+ şi K^+ trec în azotaţi solubili. Prezenţa Mg^{2+} se confirmă prin formarea unui precipitat alb cu arseniatul, în mediu amoniacal :

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + AsO_4^{3-} \rightarrow \underline{MgNH_4AsO_4}$$

Sarea precipită ca hexahidrat, $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$, din soluţie apoasă.

Prezenţa ionilor de Na^+ se confirmă prin formarea unui precipitat galben cu zincul (II) şi uraniul (VI) în soluţie de acetat :

$$Na^+ + Zn^{2+} + 3UO_2^{2+} + 9OAc^- \rightarrow \underline{NaZn(UO_2)_3(OAc)_9}$$

Sarea precipită ca hexahidrat,
$NaZn(UO_2)_3 \cdot (OAc)_9 \cdot 6H_2O$, din soluţie apoasă.

Prezenţa ionilor de K^+ se confirmă prin formarea unui precipitat galben cu hexanitrocobaltatul (III) de sodiu :

$$2K^+ + Na^+ + Co(NO_2)_6^{3-} \rightarrow \underline{K_2NaCo(NO_2)_6}$$

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA V. MODUL DE LUCRU

Mg (II), Na (I), K (I)
Se iau 3 ml soluţie bazică, conţinînd $(NH_4)_2CO_3$
Se transvazează într-un pahar mic
Se adaugă 1 ml HNO_3 4M . . . . . Soluţie concentrată în săruri de NH_4^+, în urma separării grupelor
Se evaporă soluţia la sec, apoi se încălzeşte tare
Se adaugă 1 ml HNO_3 4M la reziduu — Prin evaporare cu HNO_3 sărurile de NH_4^+ se transformă în NH_4NO_3
Se evaporă soluţia la sec, apoi se încălzeşte tare
Se adaugă 3 ml H_2O — NH_4NO_3 instabil termic:
↓ 1 picătură HNO_3 4M — $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$
Soluţia
Mg^{2+}, Na^+, K^+
Teste pentru Mg (II), Na (I), K (I)

Teste de confirmare

1. Confirmarea Mg(II)

Se ia 1 ml soluţie Mg^{2+}
Se adaugă 1 picătură NH_3 15M
1 ml Na_2HAsO_4 1 M . . . . . $Mg^{2+} + NH_4^+ + AsO_4^{3-} \rightarrow \underline{MgNH_4AsO_4}$
Se răceşte, se lasă să stea 10 min.
Un precipitat alb confirmă prezenţa Mg (II)

2. Confirmarea Na(I)

Se iau 0,5 ml soluţie Na^+
Se adaugă 1 ml acetat de zinc şi uranil . . . . . $Na^+ + Zn^{2+} + 3UO_2^{2+} + 9OAc^- \rightarrow \underline{NaZn(UO_2)_3(OAc)_9}$
Se lasă să stea 10 min — Cantităţi mari de K^+ pot da precipitat
Un precipitat galben confirmă prezenţa Na (I)

3. Confirmarea K(I)

Se dizolvă o cantitate mică de $Na_3Co(NO_2)_6$ în 1 ml H_2O
Se centrifughează — se aruncă reziduul
Se iau 0,5 ml soluţie K^+
Se adaugă o soluţie oarecare de K^+ pentru a limpezi soluţia de $Na_3Co(NO_2)_6$ — $2K^+ + Na^+ + Co(CO_2)_6^{3-} \rightarrow \underline{K_2NaCo(NO_2)_6}$
Un precipitat galben confirmă prezenţa K (I) — NH_4^+ dă un precipitat cu reactivul şi trebuie îndepărtat

Scanned with OKEN Scanner

Agenți de oxidare

HNO_3: $NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$

Agent puternic de oxidare; dizolvă toate sulfurile

$HClO$: $ClO^- + 2H^+ + 2e \rightarrow Cl^- + H_2O$

Agent puternic de oxidare; dizolvă toate sulfurile. Utilizările specifice sînt:

$\underline{Hg_2Cl_2} \rightarrow HgCl_4^{2-}$ (grupa I)

$\underline{HgS} \rightarrow HgCl_4^{2-}$ (grupa II)

H_2O_2: $H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$

Agent blînd de oxidare în soluție bazică. Utilizările specifice cuprind dizolvarea selectivă a As_2S_3 în prezența HgS:

$\underline{As_2S_3} \rightarrow AsO_4^{3-} + SO_4^{2-}$ (grupa II)

$Co^{2+} \rightarrow \underline{Co_2O_3}$

$Mn^{2+} \rightarrow \underline{MnO_2}$ (grupa III)

$Cr^{3+} \rightarrow CrO_4^{2-}$

$NaBiO_3$: $\underline{NaBiO_3} + 6H^+ + 2e \rightarrow Na^+ + Bi^{3+} + 3H_2O$

Agent puternic de oxidare în soluție acidă. Utilizare specifică:

$Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$ (grupa III)

Agenți de reducere

$SnCl_2$: $Sn\,(II) \rightarrow Sn\,(IV) + 2e$

Agent blînd de reducere. Utilizări specifice:

$HgCl_4^{2-} \rightarrow \underline{Hg_2Cl_2}$ sau $\underline{Hg}$ (grupa I)

$\underline{Bi(OH)_3} \rightarrow Bi$ (grupa II)

H_2S: $H_2S \rightarrow \underline{S} + 2H^+ + 2e$

Agent blînd de reducere. Reacția specifică:

$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ (grupa II)

$NaNO_2$: $HNO_2 + H_2O \rightarrow NO_3^- + 3H^+ + 2e$

Agent blînd de reducere. Utilizări specifice:

$\underline{MnO_2} \rightarrow Mn^{2+}$ sau $\underline{Co_2O_3} \rightarrow Co^{2+}$ (grupa III)

Al: $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$

Metal reducător. Utilizare specifică:

$Sb\,(III) \rightarrow \underline{Sb}$ sau $Sn\,(IV) \rightarrow Sn\,(II)$ (grupa II)

CN^-: $CN^- + H_2O \rightarrow CNO^- + 2H^+ + 2e$

Utilizare specifică:

$Cu\,(II) \rightarrow Cu(CN)_2^-$ (grupa II)

$S_2O_4^{2-}$: $S_2O_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2SO_3^{2-} + 4H^+ + 4e$

Utilizare specifică:

$Cu\,(II) \rightarrow \underline{Cu}$ (grupa II)

Scanned with OKEN Scanner

ANEXĂ

A-1. Unităţi de presiune

Presiunea măsoară forţa pe unitatea de suprafaţă. Adesea este necesar să se măsoare presiunea pe care o exercită un gaz. Acest lucru se face determinînd înălţimea unei coloane de lichid care poate fi susţinută de presiunea unui gaz.

Să considerăm o coloană de lichid avînd suprafaţa secţiunii transversale A şi înălţimea h. Forţa exercitată pe fundul coloanei va fi egală cu masa lichidului din coloană m, înmulţită cu acceleraţia gravitaţiei g. Astfel, presiunea hidrostatică a coloanei este:

$$P = \frac{mg}{A}$$

Pentru un lichid: $m = \rho V$
în care ρ este densitatea lichidului şi V volumul lui. În cazul de faţă:

$$V = Ah$$

$$P = \rho gh$$

De obicei pentru determinarea presiunii gazelor se utilizează mercurul deoarece nu numai că este foarte dens dar este şi inert şi are o presiune de vapori relativ scăzută. Presiunile înalte vor fi suportate de coloane de mercur relativ scurte (1 atmosferă presiune de gaz suportă o coloană de mercur de 760 mm lungime sau o coloană de 1033,7 mm H_2O). Deoarece mercurul este folosit foarte des în acest scop, presiunile se exprimă adesea, simplu, în unităţile mm Hg adică înălţimea coloanei de mercur. Deoarece densitatea mercurului şi acceleraţia gravitaţiei sînt constante, unităţile mm Hg se pot transforma uşor, dacă este nevoie, în unităţi de presiune a forţei pe unitatea de suprafaţă.

A-2. Deducerea ecuaţiei gazelor ideale

Ecuaţia care reprezintă starea unui gaz ideal:

$$PV = nRT$$

este de fapt o combinaţie simplă a legii gazelor.

Scanned with OKEN Scanner

Legea lui Boyle stabileşte că volumul unei anumite mase de gaz la o temperatură constantă este invers proporţională cu presiunea :

$$V \propto \frac{1}{P} \text{ (masa, temperatura constantă)}$$

sau

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1} \text{ sau } P_1V_1 = P_2V_2 \text{ sau } PV = \text{const}$$

Legea lui Charles stabileşte că volumul unei anumite mase constante de gaz la o presiunea constantă este direct proporţional cu temperatura, în grade Kelvin :

$$V \propto T \text{ (masa, presiune constantă)}$$

sau

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ sau } V = \text{const} \times T$$

Pentru o masă dată de gaz, dacă P_1 trece în P_2, în timp ce temperatura este menţinută constantă, noul volum V' devine :

$$V' = V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

Dacă T_1 se schimbă apoi în T_2 în timp ce presiunea rămîne constantă la P_2, volumul devine :

$$V_2 = V'\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

sau

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \text{ sau } \frac{PV}{T} = \text{const}$$

Legea lui Avogadro stabileşte că volume egale de gaze la aceeaşi presiune şi temperatură conţin un număr egal de molecule. Deoarece 1 mol de orice gaz conţine acelaşi număr de molecule ($N = 6{,}023 \times 10^{23}$), expresia PV/T va avea aceeaşi valoare pentru toate gazele, cu condiţia ca să se ia în considerare exact 1 mol de gaz :

$$\frac{PV}{T} = \text{const} = R \text{ (1 mol din orice gaz)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru n moli de gaz, expresia devine :

$$\frac{PV}{T} = nR \quad \text{sau} \quad PV = nRT$$

Valoarea lui R se poate calcula uşor în unităţile dorite, deoarece volumul molar al oricărui gaz este 22,4 l la o temperatură şi presiune standard :

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(1\ \text{atm}) \times (22{,}4\ \text{l})}{(1\ \text{mol}) \times (273{,}2°\text{K})} = 8{,}205 \times 10^{-2}\ \text{atm} \cdot \text{l/mol} \cdot °\text{K}.$$

A-3. Numere (stări) de oxidare

Este convenabil să se atribuie atomilor dintr-o moleculă şi ionilor care iau parte la o reacţie redox un număr de oxidare. Aceste numere se atribuie de acord cu o serie de reguli arbitrare, dar fundamentale, care se bazează pe tendinţa unui atom neutru să cîştige sau să piardă electroni. În practică, se admite să se conceapă numărul de oxidare drept sarcina pe care ar avea-o un atom într-o combinaţie pur ionică cu alţi atomi.

Următoarele reguli sînt utile pentru numerele de oxidare admise :

1. Numărul de oxidare al unui atom în forma sa elementară este zero.

2. Numărul de oxidare al atomilor dintr-un ion complex sau compus, sau dintr-o moleculă covalentă, este astfel că suma numerelor de oxidare a tuturor atomilor combinaţi este egală cu sarcina electrostatică care rezultă din formulă (zero pentru o moleculă neutră).

3. Într-o combinaţie de doi atomi, elementul cel mai electronegativ este admis ca număr de oxidare negativ, iar cel mai mic element electronegativ ca număr de oxidare pozitiv.

Următoarele elemente comune au numerele de oxidare indicate în continuare :

Fluor : —1 (cel mai electronegativ element)
Hidrogen : +1 (cu excepţia hidrurilor ionice unde este —1)
Oxigen : —2 (cu excepţia peroxizilor unde este —1)

Cîteva exemple de numere de oxidare :

0	+1−1	+1+6−2	+4−2	+7−2	+2−1	+2,5−2
O_2	NaCl	Na_2SO_4	CO_2	Cl_2O_7	OF_2	$S_4O_6^{2-}$

A-4. Electricitatea fundamentală

Un conductor este un material în interiorul căruia există sacini „libere" care se deplasează cînd asupra lor se exercită forţa unui cîmp electric. Aceste sarcini libere pot fi electroni (în cazul conductorilor metalici) sau ioni pozitivi şi negativi (în cazul soluţiilor de electroliţi şi a gazelor).

Scanned with OKEN Scanner

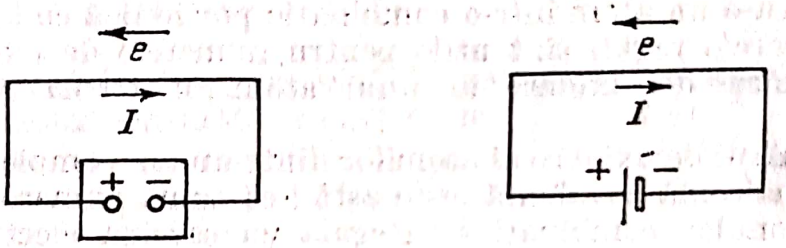
Curentul I este viteza cu care sarcina q se deplasează în orice punct din conductor:

$$I\,(\text{amperi}) = \frac{dq}{dt}\ \frac{(\text{culomb})}{(\text{secundă})}$$

sau mai simplu

$$I = \frac{q}{t}$$

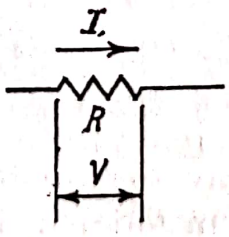
Cîmpul electric sau forţa conducătoare care deplasează sarcina poate fi o celulă voltaică sau o alimentare cu putere. Această celulă trebuie să aibă două capete, fiecare avînd o tendinţă diferită să doneze (sau să accepte) electroni. Această diferenţă dă naştere unei diferenţe de potenţial sau unei căderi de voltaj (V) în cadrul celulei. Cînd capetele unui conductor sînt legate de o astfel de celulă, va exista un flux de electroni sau un curent electric. Sîrma conducătoare şi celula alcătuiesc un circuit complet sau închis în jurul căruia se mişcă electronii. Celula este reprezentată ca în figură:



Semnul plus indică polul care are potenţialul mai mare; adică polul cu tendinţa cea mai mare să accepte electroni din circuitul exterior.

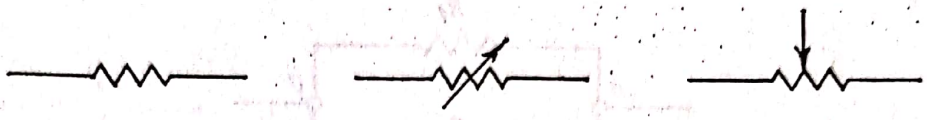
Într-un circuit închis, direcţia curgerii unui electron în circuitul exterior este de la polul negativ la polul pozitiv al sursei. Direcţia curentului este convenţional admisă de la potenţialul mai înalt spre potenţialul mai scăzut, adică în direcţie opusă curgerii electronilor.

Conductorii diferă unul de celălalt după uşurinţa cu care pot fi străbătuţi de o sarcină. Cu cît curgerea unei sarcini este mai uşoară, cu atît este mai mică rezistenţa R a conductorului în circuitul:



R fiind rezistenţa; I — curentul iar V — căderea de voltaj din rezistor.

În multe circuite rezistorii sînt încorporaţi în conductor pentru a se putea dirija curentul. Aceştia pot fi de mărime constantă sau variabilă. Mai jos sînt date diferitele tipuri de rezistori. O linie dreaptă indică o sîrmă cu rezistenţă neglijabilă :

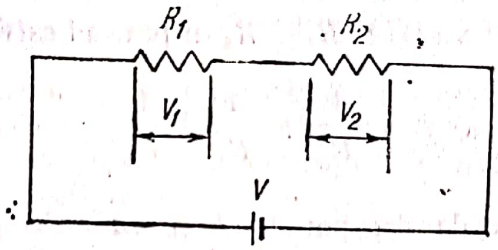


Rezistor fix | Rezistor variabil | Rezistor variabil cu ghidaj

S-a găsit experimental că curentul care trece printr-un conductor de rezistenţă finită variază direct dacă se aplică un voltaj între cele două capete ale rezistenţei. Relaţia dintre voltaj, curent şi rezistenţă este dată de legea lui Ohm :

$$V \text{ (volţi)} = I \text{ (amperi)} \times R \text{ (ohmi)}$$

Să considerăm două rezistenţe diferite R_1 şi R_2 conectate în serie cu o sursă de voltaj V.



Neexistînd creşteri de sarcină în circuit, curentul I trebuie să fie acelaşi în orice punct din circuit. Totuşi, potenţialul este diferit în fiecare punct de-a lungul rezistorului. Aplicînd legea lui Ohm :

Căderea de tensiune V_1 prin R_1 : $V_1 = IR_1$

Căderea de tensiune V_2 prin R_2 : $V_2 = IR_2$

Căderea de tensiune totală prin R_1 şi R_2 este suma celor două căderi de voltaj $V_1 + V_2$:

$$V_1 + V_2 = IR_1 + IR_2 = I(R_1 + R_2)$$

Suma $V_1 + V_2$ va fi egală cu căderea de tensiune din celulă :

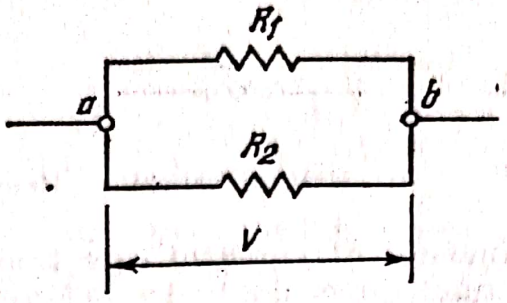
$$V = V_1 + V_2 = I(R_1 + R_2)$$

Rezistenţa efectivă a circuitului cu rezistenţa în serie este egală cu suma $R_1 + R_2$:

$$R_{ef} = R_1 + R_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru un circuit continuu, curentul este acelaşi în orice punct al conductorului. Totuşi, dacă există o derivaţie a doi sau mai mulţi conductori, curentul se împarte în cei doi conductori fără să existe nici o creştere a sarcinii:



Căderea de tensiune prin *ab* este V. Aceasta înseamnă că curentul în R_1 este V/R_1, iar curentul în R_2 este V/R_2. Curentul total în jurul circuitului este egal cu suma curenţilor care trec prin R_1 şi R_2:

$$I_{total} = I_{R_1} + I_{R_2} = \frac{V}{R_1} + \frac{V}{R_2} = \frac{V}{R_{ef}}$$

Rezistenţa efectivă a lui R_1 şi R_2 în paralel este:

$$\frac{1}{R_{ef}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

Numai diferenţele de potenţial şi căderile de tensiune dintr-un circuit se pot măsura experimental. Pentru a măsura voltajul, se conectează un voltmetru între două puncte din circuit, unde există diferenţă de potenţial. Măsurarea curentului se face cu ampermetrul sau cu galvanometrul, legate în serie.

A-5. Operaţii la calorimetrul spectronic 20 Bansch şi Lomb

Aparatul Spectronic 20 se utilizează numai pentru domeniul lungimilor de undă cuprinse între 340 şi 650 μm (fototubul 5581). Pentru lungimi de undă mai mari de 650 μm, sînt necesare modificări ale aparatului.

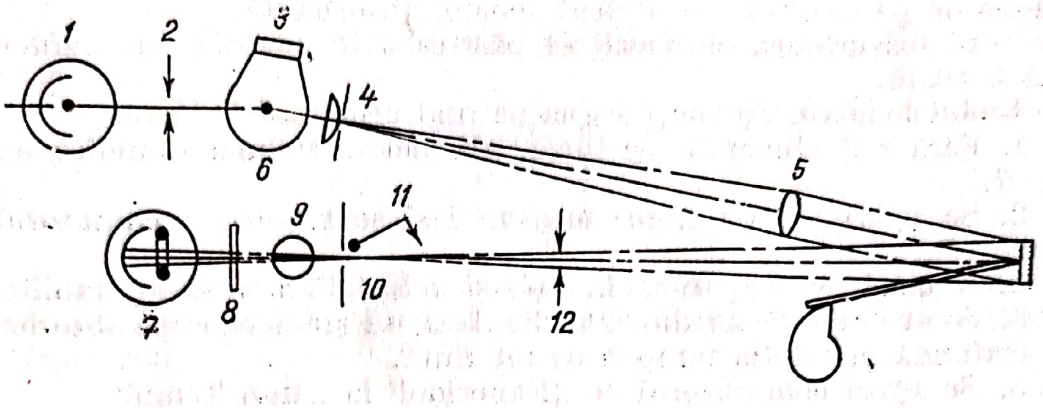
Pentru efectuarea măsurătorilor sînt prevăzute cuve cu diametrul 1,25 cm. Acestea trebuie manipulate cu grijă pentru a se evita zgîrierea suprafeţelor optice şi nu trebuie niciodată puse în contact cu o suprafaţă aspră. Dacă este necesar să fie curăţate, cuvele se spală cu o soluţie de detergent, se clătesc cu apă distilată şi se şterg la exterior cu o cîrpă moale, fără scame. Cuvele se păstrează învelite într-o cîrpă moale.

Trebuie să se ţină seama de semnul existent pe cuva circulară astfel ca ea să fie aşezată întotdeauna într-un mod reproductibil.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru. Se vor efectua pe rînd următoarele operaţii :

1. Şurubul din stînga este un comutator de deschidere închidere şi amplificator pentru reglarea sensibilităţii. Aparatul trebuie încălzit 30 min înainte de a începe folosirea lui.



1 — fototub de referinţă; *2* — fantă de lumină; *3* — lentilă; *4* — fantă de intrare; *5* — lentilă-obiectiv; *6* — lampă; *7* — fototub de măsurare; *8* — filtru; *9* — probă; *10* — fantă de ieşire; *11* — obturator; *12* — regulator de lumină.

2. Se alege lungimea de undă pentru măsurătoarea spectrofotometrică; acest lucru se realizează cu organul de comandă din partea superioară.

3. Cu lăcaşul de cuve gol şi închis, se ajustează amplificatorul de sensibilitate în aşa fel ca aparatul să indice „0" pe scara de transmitanţă (∞ pe scara de absorbanţă). În această poziţie abaterea existentă pe aparat trebuie să fie neglijabilă.

4. Se umple o cuvă cu soluţia de referinţă (proba oarbă) şi se aşază în lăcaşul de cuve. Aşezarea cuvei deschide închiderea (un clichet scurt) şi permite luminii de o lungime de undă selecţionată să treacă prin soluţie şi să lovească fotocelula. Se acoperă lăcaşul de cuve ca să nu vină şi altă lumină care să impresioneze fotocelula. Se ajustează dispozitivul din dreapta de reglare a fantei aşa încît să se citească 100% pe scara de transmitanţă şi „0" pe scara de absorbanţă.

5. Se scoate proba oarbă şi se pune cuva cu soluţia de probă. Se acoperă lăcaşul de cuve ca să se împiedice lumina parazitară să ajungă la fotocelulă. Se citeşte şi se înregistrează procentul de transmitanţă (sau absorbanţă) al probei.

6. Se repetă operaţiile 3, 4 şi 5 pentru a obţine trei citiri pentru soluţia de probă. Se face media citirilor. O abatere slabă (de $\pm 1\% T$) este de aşteptat, o abatere mai mare indică faptul că ori aparatul este defect, ori este manevrat greşit.

A-6. Lucrări cu *p*H-metrul Leeds şi Northrup 7401

Aparatul constă dintr-o pereche de electrozi scufundaţi în soluţie şi un dispozitiv de măsurare care se poate potrivi în aşa fel încît să se citească direct *p*H-ul soluţiei. Electrozii sînt fragili, se pot sparge uşor,

de aceea trebuie manipulaţi cu atenţie. În afară de aceasta, trebuie bine clătiţi între două măsurători; altfel, transferul de soluţie de la o probă la alta, va duce la rezultate eronate.

Înainte de a efectua măsurătoarea, electrozii trebuie bine clătiţi cu un curent de apă distilată din vasul stropitor. Excesul de apă distilată se şterge de pe electrozi cu o cîrpă moale, absorbantă.

Între măsurători, electrozii se păstrează în consola lor scufundaţi în apă distilată.

Modul de lucru. Se vor efectua pe rînd următoarele lucrări:

1. Fără a fi alimentat cu forţă, *p*H-metrul trebuie să indice exact *p*H = 7.
2. Se aşază poziţia „zero measure" şi se întoarce comutatorul la „zero".
3. Se conectează aparatul la reţea şi se lasă 15 min să se stabilizeze.
4. Se scot electrozii din apa distilată, se şterg cu cîrpa absorbantă şi se scufundă în soluţia tampon de referinţă.
5. Se aşază comutatorul de „Function" la „Man Temp".
6. Se aşază discul „Temperature" la temperatura soluţiei tampon.
7. Se întoarce butonul „Zero-measure" la „Measure", se ajustează butonul „Standardization" aşa ca aparatul să indice *p*H-ul tamponului şi temperatura măsurată.
8. Se intoarce butonul „Zero-measure" la „Zero".
9. Se scot electrozii din tampon, se clătesc cu apă distilată, se şterg cu cîrpa absorbantă şi se scufundă în soluţia de măsurat.
10. Se întoarce butonul „Zero-measure" la „Measure"
11. Se citeşte *p*H-ul.
12. Se întoarce butonul „Zero-measure" la „Zero"
13. Se scot electrozii din soluţie, se clătesc cu apă distilată şi se scufundă în apă distilată proaspătă.
14. Dacă butonul „Standardization" nu a fost deranjat, o singură etalonare este suficientă pentru o serie de măsurători de *p*H.

A-7. Calculul vitezelor reacţiei de ordinul întîi

Dacă o reacţie (C → produse) este de ordinul întîi, ecuaţia vitezei are forma:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C$$

în care C este concentraţia componentului în timpul t iar k_1 este constanta vitezei de ordinul întîi. Expresia se poate integra după ce s-a înmulţit fiecare parte a ecuaţiei cu dt/C pentru a separa variabilele, adică:

$$-\frac{dC}{C} = k_1 \, dt$$

Scanned with OKEN Scanner

Integrînd,

$$-\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C} = k_1 \int_0^t dt \qquad -[\lg_e C]_{C_0}^{C} = k_1 [t]_0^t$$

$$\lg_e \frac{C_0}{C} = k_1 t$$

în care C_0 este concentraţia substanţelor la timpul zero $t = 0$. Pentru logaritmii în baza 10;

$$\lg_{10} C = \lg_{10} C_0 - \frac{k_1}{2{,}303} t$$

A-8. Calculul vitezelor de reacţie de ordinul doi

Dacă o reacţie ($A + B \rightarrow$ produse) este de ordinul întîi faţă de A şi de ordinul întîi faţă de B (adică, o reacţie de ordinul doi) atunci expresia vitezei este:

$$-\frac{dA}{dt} = k_2 AB \tag{1}$$

în care A şi B sînt concentraţiile componenţelor la timpul t.

Din stoechiometria reacţiei rezultă că viteza variaţiei lui A este egală cu viteza variaţiei lui B:

$$dA = dB$$

Prin integrare:

$$A_0 - A = B_0 - B \tag{2}$$

în care A_0 şi B_0 sînt concentraţiile iniţiale ale lui A şi respectiv B, la $t = 0$. Înmulţind ecuaţia (1) cu $dt/(AB)$ şi substituind pe B cu valoarea sa din ecuaţia (2) rezultă:

$$-\frac{dA}{A(B_0 - A_0 + A)} = k_2 dt \tag{3}$$

Metoda prin fracţiuni parţiale se poate utiliza pentru a scrie în partea stîngă a ecuaţiei (3) suma celor doi termeni simpli:

$$\frac{1}{A(B_0 - A_0 + A)} = \frac{p}{A} + \frac{q}{B_0 - A_0 + A}$$

în care p şi q sînt constante. Termenii p şi q se pot evalua folosind un numitor comun şi egalînd coeficienţii de acelaşi ordin ai lui A la numărător:

$$\frac{1}{A(B_0 - A_0 + A)} = \frac{p(B_0 - A_0 + A) + qA}{A(B_0 - A_0 + A)} \tag{4}$$

Scanned with OKEN Scanner

Egalînd coeficientul lui A :

$$0 = p + q \tag{5}$$

Egalînd termenii constanţi :

$$1 = p\,(B_0 - A_0) \tag{6}$$

Rezolvînd ecuaţiile (5) şi (6) pentru a determina p şi q rezultă :

$$p = \frac{1}{B_0 - A_0} \quad \text{şi} \quad q = \frac{-1}{B_0 - A_0}$$

Ecuaţia (3) devine :

$$-\frac{dA}{(B_0 - A_0)\ A} + \frac{dA}{(B_0 - A_0)\ (B_0 - A_0 + A)} = k_2 dt \tag{7}$$

Integrînd fiecare termen :

$$\frac{1}{B_0 - A_0} \lg_e \frac{A_0}{A} + \frac{1}{B_0 - A_0} \lg_e \frac{B_0 - A_0 + A}{B_0} = k_2 t$$

care se reduce la :

$$\frac{1}{B_0 - A_0} \lg_e \frac{A_0\,(B_0 - A_0 + A)}{B_0\,A} = k_2 t$$

sau

$$\frac{1}{B_0 - A_0} \lg_e \frac{A_0 B}{B_0 A} = k_2\,t$$

Pentru logaritmii în baza 10 :

$$\frac{1}{B_0 - A_0} \lg_{10} \frac{A_0 B}{B_0 A} = \frac{k_2}{2{,}303}\,t$$

Scanned with OKEN Scanner

Bun de tipar 15.05.1973. Tiraj 8000+140 exemplare legate.
Coli de tipar 20,50. C. Z. 541:542

Întreprinderea poligrafică „Informația".
str. Brezoianu nr. 23—25, București.

REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

I.P.I. — c. 573

Scanned with OKEN Scanner

TABELE DE LOGARITMI

n.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396

Scanned with OKEN Scanner

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea observată (măsurată) − valoarea reală (adevărată) = eroare

Eroarea nu se poate măsura (stabili) dacă nu se cun. val. reală (Cînd valoarea reală se stabilește tot prin măsurare este imposibil să se stabilească eroarea asociată oricărei (măsurători (determinări).

Valoarea reală (adevărată) se stabilește prin metode statistice, fiind apreciată prin val. medie a val. observate ale caracteristicii de calitate ($\bar{X}$).

Val. observată − $\bar{X}$ = abatere.
(măsurată)

Erorile (abaterile) se exprimă prin val. relativ

eroare relativă (abatere) = $\frac{\text{val. obs.} - \bar{X}}{\bar{X}} \cdot 100$

Mărimea abaterilor exprimă precizia

Precizia unui MAS. = $\frac{\text{val obs} - \bar{X}}{\bar{X}}$

Corectitudinea unui MAS $\Leftrightarrow$ exactitate.

Precizia unui măsurători $\Leftrightarrow$ precizie + reproductibilitate.

Dacă un operator execută o serie de măsurări în condiții identice va observa că întotdeauna va obține rezultate diferite. (dispersie) (Folosind calculul probabilit. se poate determina rezultatul cel mai probabil al unui șir de determ., evidențiind natura statistică a dispersiei valorilor observate ale caracteristicii numerice de calitate).

Dacă se efect. un nr mare de determ. rezultatele individuale se vor dispersa în jurul unui val. medii, în concordanță cu legile speciale ale erorilor.

(vezi caiet hivara)